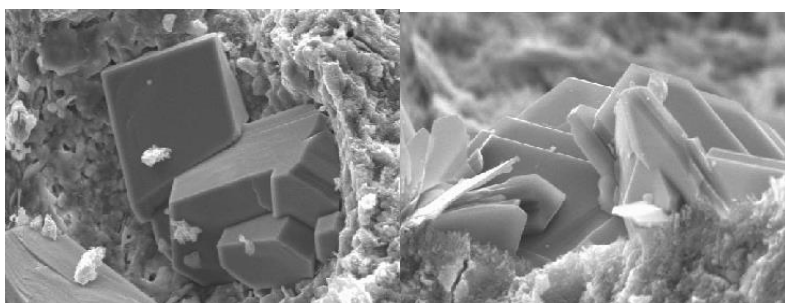


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID



FACULTAD DE CIENCIAS

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA Y ANÁLISIS
INSTRUMENTAL**



**“VIABILIDAD CIENTÍFICA, TÉCNICA Y
MEDIOAMBIENTAL DEL CATALIZADOR
GASTADO DE CRAQUEO CATALÍTICO (FCC)
COMO MATERIAL PUZOLÁNICO”**

TESIS DOCTORAL

Dña. Macarena García de Lomas Gómez

Madrid, 2015

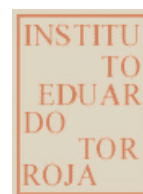
Directores:

Dra. M^a Isabel Sánchez de Rojas Gómez

Dr. Moisés Frías Rojas

Tutora:

Dra. M^a Teresa Sevilla Escribano



A mis padres, Oliva y Eduardo

AGRADECIMIENTOS

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que me han ayudado y animado en la realización de esta Tesis Doctoral.

A mis directores de Tesis, M^a Isabel Sánchez de Rojas y Moisés Frías por brindarme la oportunidad de realizar este trabajo, por sus enseñanzas, cariño y apoyo a lo largo de todos estos años.

A mi tutora, M^a Teresa Sevilla, del departamento de Química Analítica y Análisis Instrumental, a Jesús Rodríguez Procopio, por su colaboración y José M^a Pinilla que gracias a él me “enganché” a la química.

Quisiera agradecer al Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (CSIC), donde se ha llevado a cabo esta Tesis Doctoral y a todas las personas que allí trabajan y que de alguna manera u otra han participado en el desarrollo de este trabajo.

Deseo expresar mi agradecimiento a la empresa Repsol YPF y en especial a Ramón Mújica, por haber contribuido suministrando el residuo utilizado en este proyecto.

A M^a Luz Fernández, por sus consejos, su cariño y amistad además de su contribución fundamental con su trabajo a esta Tesis.

Agradezco de todo corazón a mis padres, Oliva y Eduardo, por su amor, paciencia y apoyo y que gracias a su ejemplo han conseguido que yo sea una persona responsable y trabajadora. A mi hermana Rocío, por estar siempre a mi lado y por ser un ejemplo a seguir. A mi cuñado, Alfonso, por su siempre incondicional apoyo y a mis sobrinos, Bárbara y Rodrigo, porque no entendería la vida sin ellos.

A mi familia “madrileña”, Beto, Carlos, Iván, Olga, Patricia y Verónica, por tantos grandes momentos compartidos y los que nos quedan por vivir....

A todos ellos GRACIAS

RESUMEN

Las cementeras ofrecen una alternativa para la gestión de residuos, ya que las características de su proceso productivo permiten reciclar y valorizar distintos tipos de subproductos con las condiciones técnicas y ambientales óptimas, sin ningún aumento de riesgo personal o medioambiental.

En el presente trabajo se estudió la viabilidad de incorporar el catalizador gastado de craqueo catalítico del petróleo (FCC) como adición activa al cemento. Este estudio se ha centrado en cinco aspectos fundamentales: caracterización físico química del catalizador, la cinética de reacción en diferentes sistemas cementicios (puzolana/cal y puzolana/cemento), la durabilidad de las nuevas matrices cementantes, aspectos medioambientales y, finalmente los la viabilidad técnica de los morteros fabricados con estos nuevos cementos.

La caracterización del catalizador establece que es un material de naturaleza silicoaluminosa con una estructura principalmente amorfa.

La naturaleza puzolánica de este residuo se llevó a cabo en el sistema puzolana/cal mediante el método “Disolución Saturada de Cal”, comprobándose que este residuo presenta una elevada actividad puzolánica a edades tempranas.

En cuanto a su cinética de reacción, las fases hidratadas principales durante la reacción cal/puzolana fueron silicoaluminatos cálcicos hidratados posiblemente strälingita (C_2ASH_8). Mientras que en el sistema puzolana/cemento, las principales fases de reacción fueron geles CSH, portlandita, calcita, y aluminatos cálcicos hidratados (CAH). Además se observó la formación de etringita que desaparece a lo largo del tiempo de curado dando lugar a la formación de monocarboaluminato tetracálcico ($Ca_4Al_2O_3CO_3 \times 11H_2O$).

La influencia de la incorporación del catalizador en las resistencias mecánicas se hizo notar a partir de los 28 días de curado, cuando tiene lugar la reacción puzolánica. Las mejores resistencias se alcanzaron con adiciones del 20% de FCCF.

Respecto a la red porosa, la incorporación del catalizador producía un refinamiento de la red porosa con el tiempo de reacción, aumentando el porcentaje de poros gel, tanto mayor cuanto mayor es el porcentaje de FCCF incorporado y mayor fue el tiempo de curado.

De acuerdo con la metodología de Koch-Steinnegger, las probetas con adiciones hasta un 20% de FCCF fueron resistentes a sulfatos, ya que el índice resistente era igual o superior al 70%.

Si se aplica este índice a todas las disoluciones agresivas estudiadas, los cementos mezcla fabricados con este subproducto industrial no fueron sólo resistentes a sulfatos sino que además lo eran al agua de mar y a NaCl; exceptuando aquellas probetas con un 20% de FCCF en una disolución de NaCl cuyo índice de Koch-Steinnegger no superaba el 70% (65,5%).

La lixiviación de elementos contaminantes para morteros realizados con una sustitución de un 35% de catalizador craqueo catalítico no depende de la edad del curado. Además para esta adición y bajo las condiciones de lixiviación ensayadas este porcentaje de adición era viable desde el punto de vista medioambiental.

Los cementos elaborados con el catalizador cumplían con las exigencias químicas y físico-mecánicas requeridas en la normativa vigente. Además, al cuantificar los componentes de los cementos fabricados con FCC, en los porcentajes estudiados, son capaces de comportarse como cementos especificados en dicha norma.

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran la posibilidad de reutilizar este subproducto industrial como adiciones activas para la elaboración de futuros cementos Pórtland comerciales ecoeficientes e innovadores.

ABSTRACT

The cement industry offers an alternative for the waste management, since the characteristics of its production process allow the recycling and valorization of different types of by-products with optimum technical and environmental conditions without any increase in personal or environmental risks.

This study explores the feasibility of incorporating the spent fluid cracking catalyst (FCC) as active admixture to cement. This study has focused on five key areas: physico-chemical characterization of the catalyst, reaction kinetics in different cementitious systems (pozzolan/lime and pozzolan/cement), the durability of the new cementitious matrixes, the environmental aspects and, finally, the technical feasibility of the mortars made with these new cements.

The catalyst characterization established that it is a silicoaluminate material with a mainly amorphous structure.

The pozzolanic nature of this by-product was held in lime/pozzolan system using the method "Saturated Lime Solution" verifying that this waste presented a high early pozzolanic activity.

In terms of its reaction kinetics, the main hydrated phases during the lime/pozzolan reaction were hydrated silicoaluminates possibly stralingita (C_2ASH_8). While in the pozzolan/cement system, the main reaction phases were CSH gels, portlandite, calcite, and hydrated calcium aluminates (CAH). Also, was observed the formation of ettringite, which disappears over the curing time resulting in tetracalcium monocarboaluminate formation ($Ca_4Al_2O_3CO_3 \times 11 H_2O$).

The influence of the addition of the catalyst on the mechanical strength is noted after 28 days of curing, when the pozzolanic reaction took place. Best result was obtained with an addition of 20% of FCCF.

Regarding the pore network, the addition of the catalyst produced a refinement of pore sizes with reaction time. The increasing of the percentage of partial porosity ($1 - 0.1 \mu\text{m}$) was greater as the percentage of FCCF added and the curing time were increased.

According to the Koch-Steinnegger methodology, the specimens with additions up to 20% of FCCF were resistant to sulphates, as its resistant index was equal to or greater than 70%.

If this index is applied to all aggressive solutions studied, blended cements manufactured with this industrial by-product were not only resistant to sulphates, but also were seawater and ClNa resistant. Except for those specimens with 20% of FCCF in a solution of ClNa which Koch-Steinnegger index not exceeded 70%, (65.5%).

The leaching of hazards elements in blended mortars with a 35% of fluid cracking catalyst replacement did not depend on the age of curing. As well as, this addition and under the leaching conditions tested, this percentage of addition would be viable from the environmental point of view.

Cements made with this catalyst meet the chemical and physical-mechanical requirements of the current standard. In addition, when the components of this blended cements are quantify, at the studied percentages, they are able to behave as cements specified in this standard.

The results obtained in this study showed the possibility of reusing this industrial by-product as an active addition for elaborate future commercial Portland cements eco-efficient and innovative.

INDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1.El cemento Pórtland y su proceso de fabricación	1
1.2.Valorización de los residuos y la industria cementera	3
1.3.Las puzolanas	5
1.3.1. La reacción puzolánica	6
1.3.2. Ventajas de utilización de las puzolanas	10
1.4. El catalizador gastado de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC)	12
BIBLIOGRAFÍA	21
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS	29
CAPÍTULO 3. MATERIALES, TÉCNICAS Y METODOLOGÍAS	33
3.1. Materiales	33
3.1.1. Cemento	33
3.1.2. Árido fino	33
3.1.3. Catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC)	33
3.2. Técnicas instrumentales	33
3.2.1. Espectroscopía de Difracción de Rayos X (DRX)	34
3.2.2. Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FT-IR)	35
3.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y análisis por Energías dispersivas de RX (EDX).....	36
3.2.4. Análisis Térmico Diferencial (ATD/TG).....	38
3.2.5. Porosimetría por intrusión de mercurio.....	39
3.2.6. Espectroscopía de difracción por rayos láser (DRL).....	40
3.2.7. Calorimetría de Langavant	41
3.2.8. Espectroscopía de emisión con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP)	42
3.3. Metodologías	43
3.3.1. Métodos para la valoración del carácter puzolánico	43
3.3.1.1. Ensayo de puzolanidad para cementos puzolánicos (Ensayo de Fratini)	44
3.3.1.2. Disolución saturada de cal	44
3.3.2. Preparación de las pastas	44
3.3.3. Preparación de las probetas de mortero	45

3.3.4. Determinación de las resistencias mecánicas de los morteros y las pastas	46
3.3.4.1. Resistencias a flexotracción.....	46
3.3.4.2. Resistencias a compresión... ..	46
BIBLIOGRAFÍA	48
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	51
4.1. Caracterización de los materiales de partida	55
4.1.1. Catalizadores gastados de craqueo catalítico	55
4.1.1.1. Análisis químico	55
4.1.1.2. Caracterización mineralógica y morfológica	56
4.1.1.2.1. Caracterización mediante espectroscopía de Difracción de Rayos X (DRX).....	56
4.1.1.2.2. Caracterización mediante espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FT-IR)	57
4.1.1.2.3. Caracterización mediante análisis térmico diferencial (TG/ATD)	58
4.1.1.2.4. Estudio morfológico por microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX)	59
4.1.1.3. Caracterización física	61
4.1.1.3.1. Determinación de la superficie específica	61
4.1.1.3.2. Granulometría láser	62
4.1.2. Cemento	63
4.1.2.1. Análisis químico	63
4.1.2.2. Caracterización mineralógica	63
4.1.2.2.1. Caracterización mediante espectroscopía de Difracción de RX (DRX)	63
4.1.2.2.2. Caracterización mediante espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FT-IR)	65
4.1.2.3. Caracterización mediante Análisis Térmico Diferencial (ATD/TG)	66
4.1.2.4. Determinación de la superficie específica	68
4.1.3. Árido fino	68
4.1.4. Conclusiones parciales.....	68
BIBLIOGRAFÍA	69

4.2. Estudios de la cinética de reacción	73
4.2.1. Estudio en el sistema FCC/Ca(OH) ₂	73
4.2.1.1. Actividad puzolánica de los FCC.....	74
4.2.1.2. Estudio de la cinética de reacción por DRX	76
4.2.1.3. Estudio de la cinética de reacción por ATD/TG	77
4.2.1.4. Estudio de la cinética de reacción por FT-IR	80
4.2.1.5. Estudio morfológico de los productos de reacción por SEM/EDX	83
4.2.1.6. Conclusiones parciales	86
BIBIOGRAFÍA	87
4.2.2. Estudio en el sistema cemento/FCCF.....	89
4.2.2.1. Estudio de los compuestos de hidratación mediante DRX.....	90
4.2.2.2. Estudio de los compuestos de hidratación mediante ATD/TG	94
4.2.2.3. Estudio de los compuestos de hidratación mediante FT-IR.....	106
4.2.2.4. Estudio de los compuestos de hidratación mediante SEM/EDX.....	109
4.2.2.5. Influencia de la adición del catalizador en las resistencias mecánicas.....	115
4.2.2.6. Influencia de la adición del catalizador en la porosidad...	119
4.2.2.7. Conclusiones parciales.....	124
BIBLIOGRAFIA.....	126
4.3. Durabilidad de las nuevas matrices cementantes: Comportamiento en distintos medios agresivos.....	131
4.3.1. Estudio de los compuestos de hidratación mediante DRX.....	135
4.3.2. Estudio de los compuestos de hidratación mediante FT-IR.....	141
4.3.3. Estudio de los compuestos de hidratación mediante SEM-EDX en back-scattering.....	148
4.3.4. Estudio de la variación de peso de las pastas.....	158
4.3.5. Estudio de las resistencias mecánicas.....	163
4.3.6. Estudio de las porosidades de las pastas.....	169
4.3.7. Conclusiones parciales.....	174
BIBLIOGRAFIA.....	176
4.4. Evaluación medioambiental: Lixiviado.....	181
4.4.1. Estudio de lixiviación del catalizador FCCF.....	183
4.4.2. Estudio de lixiviación en morteros preparados con FCCF.....	185
4.4.3. Conclusión parcial.....	187

BIBLIOGRAFÍA.....	188
4.5. Viabilidad de las nuevas matrices de cemento con FCCF.....	191
4.5.1.Exigencias mecánicas y físicas.....	191
4.5.2. Exigencias químicas.....	200
4.5.3.Otros parámetros analizados.....	202
4.5.4.Conclusiones parciales.....	211
BIBLIOGRAFIA.....	213
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.....	217
5.1. Conclusiones	217
5.2. Futuras líneas de investigación	220

1. INTRODUCCIÓN

1. Introducción.

Como resultado del crecimiento de la economía mundial y el continuo avance tecnológico, existe un aumento paulatino de generación de residuos y subproductos industriales, cuyo vertido y tratamiento suponen un reto socioeconómico.

La problemática de la gestión de residuos merece de una atención creciente por parte del sector industrial y de las Administraciones Públicas, debido a la necesidad de proteger el medio ambiente. Las políticas de la Unión Europea se han orientado a reducir la producción de residuos y a una buena gestión de los ya existentes. Con este fin, se buscan estrategias para reciclar o reutilizar el creciente volumen de subproductos, residuos y desechos industriales para conseguir una mejor sostenibilidad. Una forma de dar salida a estos materiales es buscar aplicaciones concretas de uso que sean compatibles con las características de cada material.

Las fábricas de cemento ofrecen en este sentido, unas características en su proceso productivo que les permite reciclar y valorizar diferentes tipos de residuos con las condiciones técnicas y ambientales óptimas, desarrollando así una contribución medioambiental y social.

1.1. El cemento Pórtland y su proceso de fabricación.

El cemento Pórtland es un conglomerante hidráulico, es decir, un material inorgánico finamente dividido que, amasado convenientemente con agua, forma una pasta que fragua y endurece en función de una serie de reacciones y procesos de hidratación y que una vez endurecido conserva su resistencia y estabilidad incluso bajo el agua (UNE-EN 197-1).

Se obtiene por pulverización de un producto, que recibe el nombre de “clínker”, resultante de la cocción de una mezcla de caliza y arcilla entre 1400 y 1500 °C, al que se adiciona un porcentaje pequeño de regulador de fraguado (generalmente yeso).

Finalmente también se le puede incorporar hasta un 5% de otras adiciones minoritarias. El clínker, componente básico del cemento, está formado por una mezcla de silicatos, aluminatos y ferritos aluminato de calcio (Taylor, 1997).

El proceso de fabricación del cemento comienza con la obtención de las materias primas necesarias para conseguir la composición deseada de óxidos para la producción del clínker. La obtención de estos óxidos se realiza mediante la dosificación de los minerales de partida: caliza y marga, para conseguir el aporte de CaO y, arcillas y pizarras para el aporte del resto de óxidos. En función de la pureza de estos óxidos, también se puede adicionar otros materiales alternativos, denominados correctores de materias primas, con el fin de obtener la composición óptima del crudo. Estos materiales pueden ser: cenizas, escorias, estériles, cuarzo, arcillas, piritas, etc. (www.oficemen.com).

Aunque existen varios procesos de fabricación: vía seca, vía semi-seca, vía semi-húmeda y vía húmeda, en la actualidad, el 78% de la producción de cemento se realiza en hornos de vía semi-seca o semi-húmeda, en los cuales el material de alimentación se consigue añadiendo o eliminando agua respectivamente, al material obtenido en la molienda del crudo.

Este material es procesado en el horno rotatorio alcanzando una temperatura en torno a los 1450 °C. Posteriormente se enfría bruscamente al abandonar el horno para obtener un clínker cuyos rangos de composición química en óxidos se exponen en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Composición química del clínker.

Componentes	Cemento Pórtland
CaO	58-67 %
SiO ₂	16-26 %
Al ₂ O ₃	4-8 %
Fe ₂ O ₃	2-5 %
MgO	1-5%
Otros (Na ₂ O, K ₂ O, TiO ₂ , etc)	0-8.5 %

El proceso de fabricación del cemento portland termina con la molienda conjunta de clínker y yeso (como regulador de fraguado). A continuación se pueden incorporar otros materiales denominados “adiciones”, para la fabricación de cementos comerciales tipos II-V. Los materiales normalizados para su utilización como adiciones activas al

cemento, presentan diferentes procedencias: naturales, activados térmicamente y, finalmente subproductos industriales (UNE-EN 197-1).

En la Figura 1.1 se presenta un esquema del proceso de fabricación del cemento.

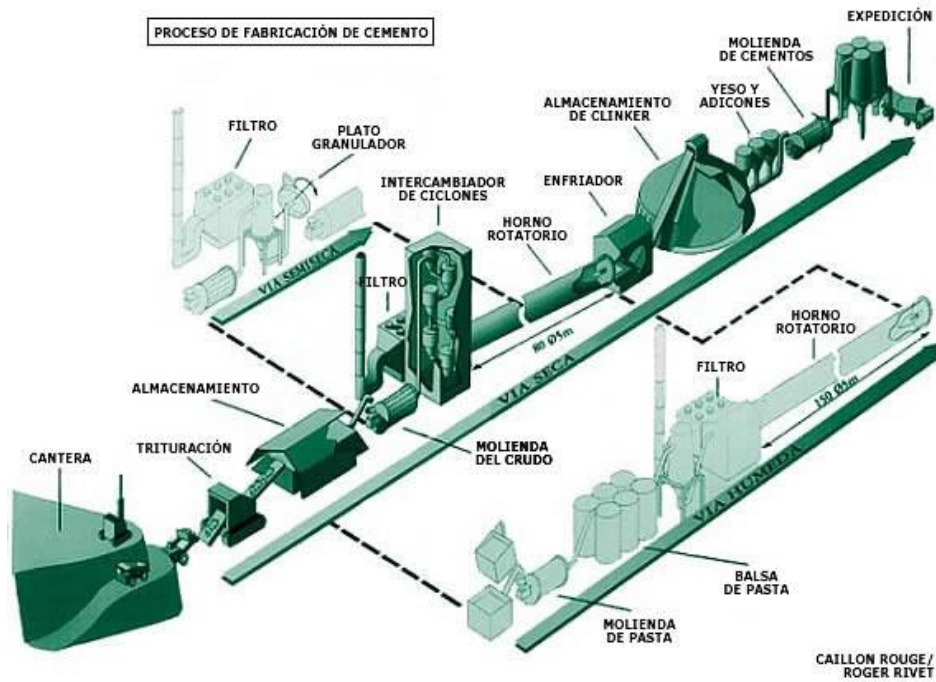


Fig.1.1. Proceso de fabricación del cemento portland (Oficemen, 2007)

1.2. Valorización de residuos en la industria cementera.

El sector de la construcción ha sido pionero en la reutilización de subproductos y residuos industriales, principalmente la industria cementera, suponiendo un gran ahorro de los recursos naturales existentes, en los costes energéticos de producción, reducción de las emisiones de gases con efecto invernadero (principalmente CO₂) y, evitando el vertido de materiales aprovechables para otros sectores industriales (Sánchez de Rojas, y col. 2001, Mozt, y col. 2000, Frías y col. 2002 y 2004).

Estos residuos y subproductos industriales se pueden emplear en cuatro fases diferentes del proceso productivo:

1) En la preparación inicial del crudo como correctores de las materias primas como las cenizas de piritita por su alto contenido en hierro, lodos de papelera por su alto contenido en carbonato cálcico o arenas de fundición por el alto contenido de óxido de silicio (Hauser y col. 1999).

2) Como combustible alternativo (aceites, neumáticos, etc.) (Pérez y col. 2004, Trezza y col. 2000).

3) Como adiciones activas al clínker Pórtland (cenizas volantes, humo de sílice, esquistos calcinados, etc.) (Frías y col. 2004, Sánchez de Rojas y col. 1999).

4) Como árido de reciclado en bases y subbases de carreteras así como en la fabricación de hormigones (EHE'08).

Durante décadas, la incorporación de las adiciones activas al cemento ha representado una línea prioritaria en el sector cementero, más aun con la actual crisis económica mundial; no sólo por su contribución parcial a la disminución del impacto ambiental y ahorro energético, sino que además pueden mejorar alguna de sus propiedades tales como durabilidad, trabajabilidad, resistencias mecánicas, etc. Por este motivo, esta línea de investigación constituye la base principal de la presente tesis doctoral.

Las adiciones activas se definen como productos que en presencia de cemento Pórtland, colaboran al desarrollo hidráulico-resistente del conglomerante. Hay otros productos, que por su composición químico-mineralógica tienen hidraulicidad propia (fragan y endurecen bajo el agua) como es el caso de la escoria granulada de horno alto o cenizas volantes con altos contenidos en cal. Otros por el contrario, no poseen ninguna propiedad hidráulica *per se*, pero por su composición (ricos en compuestos de sílice y alúmina), y en estado de elevada finura son capaces de fijar hidróxido cálcico a temperatura ordinaria y en presencia de agua, para dar compuestos estables con propiedades hidráulicas. A éstos se les denomina “**puzolanas**” (Taylor, 1997; UNE-EN 197-1).

1.3. Las puzolanas.

Tradicionalmente el término puzolana se utiliza para definir a los materiales que, carentes de propiedades cementicias y de actividad hidráulica por sí solos, contienen constituyentes que cuando se combinan con cal en presencia de agua, dan lugar a compuestos permanente insolubles y estables que se comportan como conglomerantes hidráulicos (Calleja, 1968).

La clasificación de las puzolanas más comúnmente aceptada está relacionada con su origen, por lo tanto, una primera clasificación subdivide a las mismas en naturales y artificiales. Las puzolanas naturales son aquellas que no requieren en su empleo de tratamientos que creen modificaciones químicas y mineralógicas sustanciales, es decir, son activas por sí mismas; mientras que las puzolanas artificiales se obtienen por medio de modificaciones químicas y/o estructurales de materiales que inicialmente no tienen propiedades puzolánicas intrínsecas (Mazzasa, 1976).

El examen químico de las puzolanas, bien sean naturales o artificiales, manifiesta que estos materiales presentan un fuerte carácter ácido con predominio de sílice y alúmina. También presentan óxido de hierro, cuya suma ponderal suele ser superior al 70%, en el caso de la ceniza volante. En otros casos, predomina la sílice en su composición, la cual puede alcanzar valores superiores al 90%, como es el caso del humo de sílice. Un resumen de la clasificación de las puzolanas se presenta en la Figura 1.2.

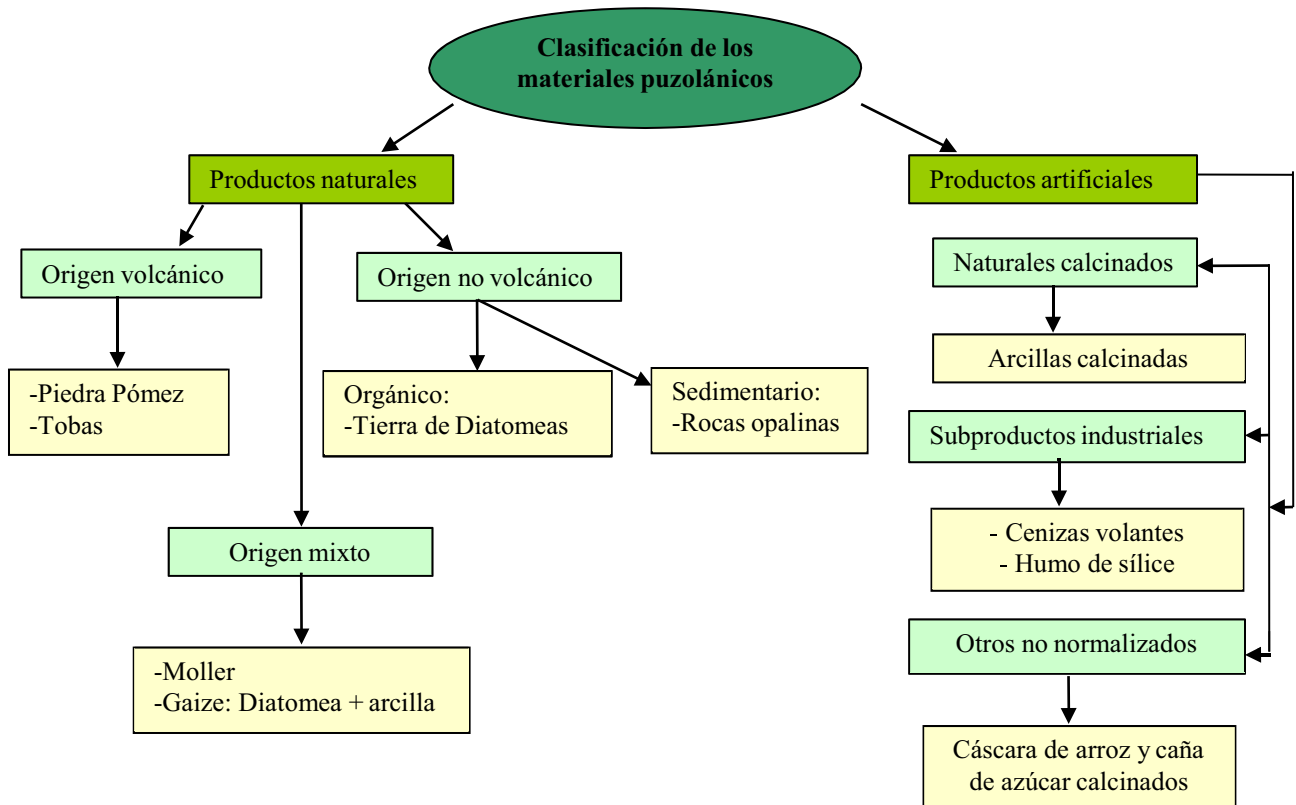


Fig.1.2. Clasificación general de los materiales puzolánicos (San Juan, 2010).

1.3.1. La reacción puzolánica.

La reacción puzolánica consiste principalmente en una reacción química entre la parte sílicoaluminosa de las puzolanas y la portlandita (hidróxido cálcico: CH) liberada en la hidratación del cemento. Como resultado de esta reacción se generan, silicatos y aluminatos cálcicos hidratados insolubles con propiedades cementantes.

Este complejo fenómeno está influenciado por las distintas características de las puzolanas las cuales son: contenido de material vítreo, composición química-mineralógica, superficie específica y tensión producida por las inclusiones cristalinas (Taylor, 1997). En general y en condiciones idénticas de curado, se acepta que cuanto más vítreo y fino sea el material, sus partículas se disuelven más rápidamente en la fase alcalina del cemento, y por tanto, presentan una mayor actividad puzolánica.

Para seguir el transcurso de la reacción puzolánica el parámetro que se cuantifica es la disminución de portlandita del sistema, o bien el incremento de sílice + alúmina soluble en medio ácido. El término “actividad puzolánica” incluye dos parámetros que son: la máxima cantidad de cal que puede combinarse con la puzolana y la velocidad a la que ocurre dicha reacción. Ambos factores dependen de la naturaleza de la puzolana y de la cantidad y calidad de las fases activas. En general, la cantidad de cal combinada depende esencialmente de los siguientes factores:

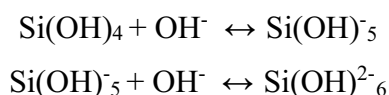
- La naturaleza de las fases activas.
- El contenido en SiO₂ reactivo.
- La proporción cal/puzolana de la mezcla.
- Temperatura y tiempo de curado.

La reacción puzolánica de forma esquemática, y remitiéndose sólo a la sílice, se desarrolla a través de las siguientes reacciones químicas:

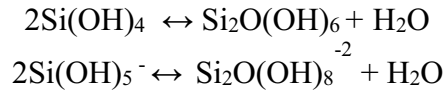
La primera reacción que ocurre para cualquier material puzolánico es el ataque de la SiO₂, Al₂O₃- SiO₂, Fe₂O₃- SiO₂ por los iones OH⁻. Los iones OH⁻ atacan al silicio aumentando su número de coordinación, con el consecuente debilitamiento o ruptura de los enlaces de éstos con los átomos de oxígeno. Después de que esto haya ocurrido varias veces, se detectan en la estructura varios óxidos aniónicos, los cuales pueden mantenerse “*in-situ*” o bien pasar por la disolución, como silanol:



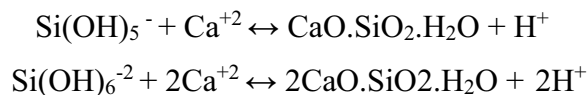
Existe una relación entre la cantidad de sílice disuelta y el pH de la disolución. La solubilidad de la sílice se incrementa a pH altos, dando lugar a la formación de otros iones silicatos en adición al Si(OH)₄ en la disolución:



Un descenso en el pH o en la temperatura de la disolución produce la polimerización de la sílice disuelta, formando dímeros o moléculas de mayor peso molecular de ácidos silícicos:



Así cuando la concentración de OH^- en la superficie de la sílice es suficientemente alta, grandes cantidades de sílice pasan a la disolución, manteniéndose sus cargas compensadas parcialmente por iones H^+ y por cationes metálicos, principalmente por calcio, formándose el gel CSH. También se puede formar un producto amorfo rico en K^+ y Na^+ , cuya presencia indica los altos contenidos en potasio observados dentro o cerca del material puzolánico (Taylor, 1997).



Como resumen de lo expuesto anteriormente, la reacción puzolánica tiene lugar a través de la quimi-absorción del CH en la superficie del silanol $[\text{Si(OH)}_4]$, influenciada por el pH de la disolución, y cuya reacción da una lámina de hidrato de la sílice. La reacción que describe este proceso se puede resumir:



Si el rango de la formación del gel CSH es mayor que el de la disolución de la sílice, el gel CSH formado puede depositarse sobre la superficie del grano frenando su disolución, incluso paralizándola. En caso contrario, en la disolución continúa formándose más gel CSH y gel silicato cálcico alcalino rico en K^+ , Na^+ .

La reacción puzolánica está ligada a la cantidad de calcio, álcalis, sulfatos, silicatos y aluminatos liberados en la fase líquida por el cemento y de los materiales puzolánicos (Jawed, y col. 1991).

Los productos hidratados obtenidos durante la reacción cal-puzolana son similares a los que se forman en la hidratación del cemento Pórtland.

En general y en función de la naturaleza de las puzolanas las principales fases hidratadas formadas durante la reacción puzolancia son: Geles CSH con una relación CaO/SiO_2 menor de 1, aluminatos cálcicos (C_4AH_{13} y/o C_4AH_{19}), stratlingita (C_2ASH_8), carboaluminatos ($\text{C}_4\text{A}\hat{\text{C}}\text{H}_{11}$) y, una fase cúbica perteneciente a la familia de los hidrogranates (C_3ASH_6) (Turriziani, 1954, Luwing, y col. 1963, Aitcin, y col. 1986).

Murat (1983) y Serry (1984 y 1987) estudiaron diferentes mezclas de metacaolín/cal concluyendo que en la reacción de hidratación se forman principalmente gel CSH y C_2ASH_8 (stratlingita) a temperatura ambiente, seguido de las fases C_4AH_{13} y $\text{C}_4\text{A}\hat{\text{C}}\text{H}_{11}$ a 360 días de reacción.

Da Silva y Glasser (1992), indicaron que en mezclas de metacaolín/cal en la misma proporción y curadas a 55°C durante 360 días, el gel CSH se desarrolló después de las 24 horas de hidratación, y que después de 90 días los productos de hidratación fueron C_2ASH_8 , C_4AH_{13} , hidrogranates y gel CSH.

Posteriormente, Frías y col. (2002) llegaron a la conclusión que a 60°C el primer producto de hidratación formado era el gel CSH a las 6 horas de reacción, y que a las 12 horas de hidratación se forma el gel CSH, C_2ASH_8 , C_4AH_{13} ; mientras que el hidrogranate aparecía a las 21 horas de hidratación de las pastas.

La valoración del carácter puzolánico de un material entraña una gran dificultad por tratarse de un fenómeno complejo, por ello son muchos los ensayos diseñados que tienen por objeto conocer dicha propiedad. En cada uno de ellos se establecen valoraciones de la actividad basándose en algunas de las propiedades de las muestras (Raask, y col. 1975, Soroka, y col. 1974, Langent, 1978, Raverdy, y col. 1980). El más destacado por su difusión en cuanto a mezclas cemento/material puzolánico es el ensayo de puzolanidad, cuya revisión y crítica fue realizado por Soria (1975). Actualmente el ensayo de puzolanidad se lleva a cabo mediante el ensayo de Fratini normalizado para cementos puzolánicos (UNE-EN 196-5).

Sin embargo en esta tesis doctoral, se pretende determinar las propiedades puzolánicas en el propio material y no en la mezcla cemento/puzolana, por lo que se utiliza un método químico acelerado denominado “*Disolución Saturada de Cal*”, que fue puesto a punto en el IETCC (Sánchez de Rojas, 1986, Sánchez de Rojas, y col. 1996, 2006, Frías, y col. 2000, 2004 y 2006). Esta actividad puzolánica se estudia mediante la determinación de la cantidad de portlandita (CH) que permanece en una mezcla cal-material puzolánico durante una serie de períodos predeterminados y a una temperatura constante de 40 °C.

1.3.2. Ventajas de utilización de las puzolanas.

El uso de materiales susceptibles de ser empleados como adiciones al clinker está cada vez mas extendido y su utilización creciente responde a diferentes motivos: tecnológicos (mejora de propiedades como la durabilidad o la resistencia mecánica), económicos (ahorro energético) y ecológicos (disminución del impacto ambiental), estrechamente relacionados entre sí, como se ha comentado anteriormente.

Entre los aspectos técnicos más destacados figuran: resistencias mecánicas y durabilidad de los conglomerados de cemento. El incremento de las resistencias mecánicas en cemento con adiciones es debido al aumento de los contenidos de fases hidratadas, principalmente geles CSH (Grutzek, y col.) y, a su mayor grado de condensación o polimerización aniónica (Horvath, 1981).

Otros factores favorablemente influyentes en cuanto a la contribución positiva a la resistencia mecánica es la mayor uniformidad de distribución de los silicatos hidratados, a la disposición más ordenada de las zonas de contacto entre los productos de hidratación, a una reducción de la zona de transición pasta-árido y al proceso de refinamiento de la estructura porosa (Kruglists, y col. 1981; Bajza, 1982; Alford, y col. 1982 y 1981; Birchall, y col. 1982; Beaudouin, J.J. 1982).

Los efectos de la incorporación de adiciones a los cementos, también mejoran la durabilidad de los conglomerados frente a medios agresivos: acción del CO₂, ciclos hielo/deshielo, etc. Aspectos técnicos muy importantes ya que se recogen en las normas vigentes de cementos.

Los aspectos económicos por los cuales los actuales cementos, y más aún los del futuro, pueden y deben contener unas ciertas proporciones de adiciones de subproductos industriales, se centran en el ahorro energético y de recursos naturales (materia primas), y en el aprovechamiento de la masa y energía potencial de los materiales de adición.

El ahorro de energía en la fabricación de cemento es el factor económico más importante, dada la escasez, dificultad y precios de los suministros energéticos, a partir de las crisis del petróleo y de la energía en general. Toda adición que no pase por el horno de clinkerización, trituradoras, quebrantadoras, machacadoras, etc., conlleva a un ahorro energético. Tal es el caso de la mayoría de las adiciones empleadas.

Otro aspecto importante es el aspecto ecológico ya que hoy en día se siente y manifiesta una gran preocupación por la conservación del medio ambiente, la contaminación del mismo y el impacto ambiental en el paisaje, ya que la mayoría son subproductos industriales, como las cenizas volantes de las centrales termoeléctricas son acumulados en escombreras. Lo primero supone un transporte y el consiguiente gasto sin compensación; lo segundo causa un deterioro en el paisaje y en el ambiente, y ocupa un espacio que queda inaprovechado para otros usos. Por tanto, otro motivo adicional justificativo del ahorro de energía y del aprovechamiento de recursos cuando se utilizan adiciones para los cementos.

Dentro de este capítulo no hay que olvidar, desde el punto de vista ecológico, las emisiones a la atmósfera. Una de las primeras emisiones en ser controladas es el CO₂. El consumo global de cemento se incrementa cada vez más, pasando de un consumo de 2568 Mt en año 2006 a 3487 Mt en el 2013 lo que conlleva a un aumento del 35,8% en la producción del Cemento Pórtland. En España, se produjeron 17695 t de cemento (Oficemen, 2007), lo que implica una reducción del 68% con respecto al 2006. Esta producción contribuye significativamente a las emisiones de CO₂, ya que por cada tonelada de clínker (componente principal del cemento) producido, es liberado a la atmósfera aproximadamente 0,8 t de CO₂ (Nisbet, 1990). Así es absolutamente necesario que la fabricación del cemento sea menos contaminante, minimizando las emisiones. Por ello, es preciso reducir la fabricación de clínker incrementando la sustitución de cemento por adiciones (Metha, 1998). En la figura 1.3 se muestra la

emisión global de CO₂ en el año 2011 y la contribución parcial procedente de la producción de cemento la cual se encuentra en torno a 1.7 Mt.

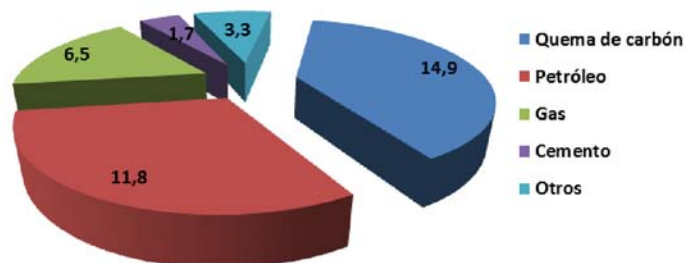


Fig. 1.3. Emisión global de CO₂ (en millones de toneladas).

Finalmente se debe tener en cuenta que, si bien, los aspectos económicos y ecológicos son importantes, no lo son tanto como los tecnológicos, y que son éstos los que deben primar a la hora de utilizar las adiciones. En este sentido, la normativa europea (UNE-EN 197-1) define y presenta las especificaciones de veintisiete tipos de cementos y sus adiciones activas permitidas. Entre estos cementos solamente uno de ellos está exento de adiciones (CEM I), aunque puede incorporar un 5% de componentes minoritarios. En dicha norma aparecen cementos en cuya composición forman parte diferentes subproductos industriales, tales como las cenizas volantes, las escorias de horno alto, el humo de sílice, etc. A través de estas adiciones no sólo se contribuye a una mejora tecnológica del conglomerante final, sino que además se favorece la valorización de residuos, ahorro energético, disminución de emisiones a la atmósfera, etc.

Sin embargo, estas adiciones tradicionales están dando paso a una nueva generación de futuras puzolanas ecoeficientes, entre las que se encuentra los residuos FCC.

1.4. El catalizador gastado de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC).

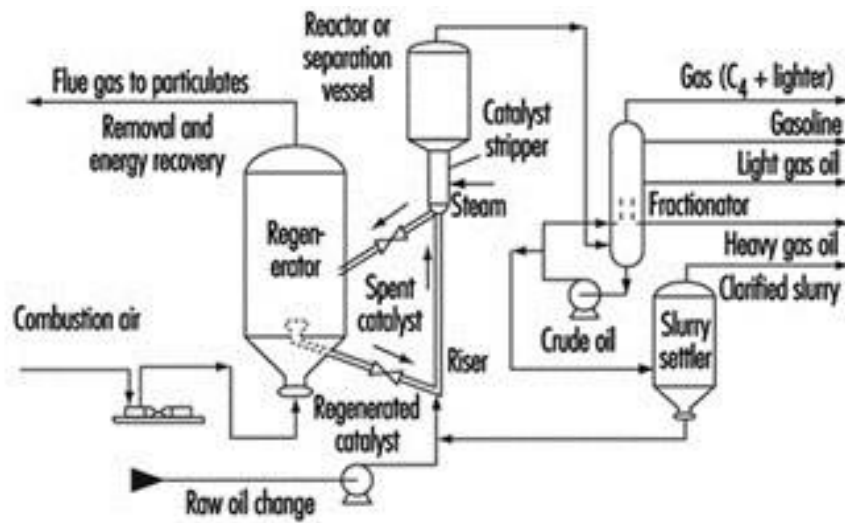
El FCC es un residuo generado en las refinerías de petróleo, en el proceso de rotura de las cadenas hidrocarbonadas de elevado peso molecular, para obtener una mayor proporción de gasolinas.

El craqueo (ó cracking) ha llegado a ser muy importante en las refinerías de petróleo como un medio de aumentar la producción de gasolina a expensas de productos más pesados y menos valiosos, como el queroseno y el petróleo combustible. Los procesos catalíticos más conocidos, que han reemplazado a los antiguos procesos térmicos, son la técnica de lecho fluidizado y la de fluido catalítico, que usan polvos de aluminato-gel como catalizadores.

En el craqueo catalítico de lecho fluidizado, el catalizador se emplea en forma de un polvo fino, que es arrastrado hacia arriba por medio de una corriente de vapores de petróleo calientes, pasando a través del reactor en el que tiene lugar la reacción. El polvo carbonizado se separa por sedimentación y los vapores se fraccionan para separar la gasolina y otros productos. El catalizador gastado, desciende por gravedad en un separador, en el cual los vapores de hidrocarburo son retirados mediante flujo a contracorriente del gas.

Para la descarbonización del catalizador, éste se arrastra por medio de una corriente de aire a través de una zona de regeneración. El carbono residual del catalizador regenerado es aproximadamente el 0.2% en peso del catalizador. Parte del catalizador es pues regenerado y vuelve a introducirse en el proceso de craqueo, y parte no es utilizada y se almacena en vertederos. En la Fig.1.4 se muestra un esquema típico de la unidad de craqueo catalítico de lecho fluidizado.

La generación aproximada a finales de 1994 fue ligeramente inferior a 1000 T/día, creciendo en la última década hasta 3000 T/día (Meyers, y col. 2011; Antiohos y col. 2006). La producción anual de este subproducto no es muy elevada, por lo que se debe pensar en la posible aplicación de este residuo como material deseable para mejorar las propiedades del conglomerante resultante, más que como forma de destino del material residual.



Source: OSHA 1996.

Fig.1.4. Unidad de craqueo catalítico (Osha, 1996).

La primera referencia de la que se tiene conocimiento sobre el catalizador gastado de craqueo catalítico es del año 1995, en la cual Escandino y col. (1995) investigaron el uso del FCC para sustituir el caolín, como materia prima en la fabricación de fritas de cerámica, concluyendo que la sustitución no tiene influencia en las propiedades cerámicas de la frita o en los esmaltes obtenidos de ellos.

Payá y col. (1999 y 2001) estudiaron la influencia del FCC en las resistencias mecánicas de morteros sustituidos con el catalizador, concluyendo que existe un aumento en las resistencias al utilizar el residuo, siempre y cuando haya sido sometido a molienda, con el tiempo óptimo por lo menos 20 minutos. En este mismo trabajo, concluyeron que la sustitución óptima en los morteros estudiados se encuentra entre 15 y 20%. En otros trabajos (2001 y 1999) estudiaron las propiedades físicas, químicas y mecánicas de cuatro cementos fabricados con sustituciones de FCC desde 6% hasta el 20% en masa, demostrando la factibilidad de preparar morteros con este residuo, comprobando el cumplimiento de la normativa europea de estos cementos.

En cuanto a la trabajabilidad de los morteros sustituidos con un 15% del catalizador gastado, según estos autores, Payá y col. (2013), dado la estructura tipo zeolita y alta área superficial del catalizador, hace que estos morteros presenten una mayor demanda de agua. Realizaron un estudio de trabajabilidad mediante la mesa de sacudidas con morteros sustituidos con un 15% de FCC y con distintas relaciones de agua/conglomerante (0.35, 0.40, 0.45 y 0.50). Observaron que para todas las relaciones agua/conglomerante la trabajabilidad disminuía con respecto al mortero de referencia lo que resultaba en una mayor demanda de agua. Para subsanar esta demanda de agua, fabricaron estos morteros con adición de distintos porcentajes de superplastificante (del 0 al 7 %). Concluyeron que en general al aumentar el porcentaje de superplastificante el valor de la trabajabilidad también aumenta para una relación agua/conglomerante dada.

Pacewska y col. (1998 y 2000) estudiaron pastas de cemento sustituidas con el 25% de FCC a 28 días de curado mediante termogravimetría, comparándolas con pastas con el mismo porcentaje de sustitución por microsilíce y ceniza volante, concluyendo que el catalizador reacciona con otros componentes del cemento, de forma similar a las adiciones de comparación y que acelera considerablemente la hidratación.

Del mismo modo, Nan y col. (2000) estudiaron dos tipos de catalizadores. Ecat (catalizador de equilibrio) y Epcat (catalizador de precipitador electrostático) sustituyeron cemento en 5, 10 y 15% por FCC para estudiar varias propiedades de los morteros resultantes. Concluyeron que los catalizadores pueden sustituir hasta un 15% de cemento sin sacrificar la calidad del hormigón, y que además se observó un incremento en los valores de las resistencias a compresión de los morteros mezcla fabricados.

Jung-Hsiu y col. (2003) prepararon pastas y morteros con una sustitución de 5, 10, 15% y relaciones agua/cemento de 0,2, 0,25, y 0,3, evaluándose su resistencia a compresión a las edades de 3, 7, y 28 días. Tanto a las pastas como a los morteros mezcla se les añadió un superplastificante para tener igual trabajabilidad, concluyendo que en morteros la resistencia a compresión aumenta substancialmente pero en pastas aumenta ligeramente.

Pacewska y col. (2002) estudiaron los valores de resistencia mecánica a compresión además de la microestructura de morteros sustituido, en los cuales el FBCC (Catalytic cracking in fluidized bed) sustituyó al cemento y en otro caso a la arena, en porcentajes comprendidos entre 0-35% de ambos componentes. Llegaron a la conclusión que, cuando el FBCC es utilizado como sustituto de la arena, aumentaba la resistencia a compresión. Mientras que en el caso de reemplazar el cemento, se observaron menores valores de resistencias a compresión. Con respecto a la microestructura, independientemente de ser utilizado el FBCC, como sustituto de la arena o reemplazando al cemento, los morteros mezcla mostraron menor diámetro de poro y mayor área superficial.

Desde el punto de vista de la actividad puzolánica que presentan estos catalizadores, Payá y col. (2003 y 2004), examinaron la naturaleza puzolánica usando diferentes técnicas espectroscópicas y termogravimétricas, tanto en pastas de cal-catalizador como en pastas de cemento-catalizador. Llegaron a la conclusión que la reactividad de este catalizador con cal es similar a la reactividad de la microsílice. En pastas estudiaron mediante medidas termogravimétricas la influencia de la relación agua/conglomerante indicando que el contenido de cal disminuye al disminuir esta relación debido a que la accesibilidad de los productos de reacción es menor al existir menos fase líquida.

Posteriormente, Hsiu-liang y col. (2004), compararon los dos catalizadores, (Epcat y Ecat), y encontraron que ambos presentan reactividad frente a la cal, mostrando por lo tanto actividad puzolánica. Adicionalmente, expusieron que al tener Epcat menos tamaño de partícula proporciona un efecto de filler sobre la microestructura, aumentando la resistencia a compresión en los morteros mezcla.

Sobre el catalizador FCC Ecat, Yun-Sheng y col. (2005), estudiaron la actividad puzolánica y la resistencia a compresión de pastas de cemento con una sustitución del catalizador del 10%. Siendo previamente calcinado a distintas temperaturas. Las medidas de consumo de CH (Portlandita) a lo largo del tiempo fueron realizadas mediante análisis térmico diferencial. El resultado final fue un aumento de la actividad puzolánica (mayor consumo de CH) en las pastas donde el catalizador fue calcinado entre 450-850 °C, siendo la temperatura de calcinación mas activa la de 650 °C.

Asimismo obtuvieron un aumento en las resistencias mecánicas a compresión en dichas pastas.

Complementariamente, Pacewska y col. (2004), tras un estudio realizado con pastas con una incorporación de un 10, 20 y 30% de FBCC y los mismos porcentajes de adición con el mismo catalizador pero sometido a una molienda durante 60 minutos, llegaron a la conclusión que el catalizador molido presenta mejor actividad puzolánica; ya que las pastas presentan menor contenido en portlandita y mayores resistencias mecánicas. Por lo que la molienda del catalizador durante ese tiempo es un buen método de activación del mismo para su utilización como adición activa al cemento.

Considerando que estos catalizadores son un subproducto industrial que pueden tener elementos contaminantes, Nan y col. (2000), en estudios realizados de lixiviación de morteros, llegaron a la conclusión que el catalizador puede ser clasificado como un deshecho industrial general, no peligroso y que su futuro reciclaje no resultará un problema de contaminación. Al-Jabri y col. (2013) realizaron ensayos de lixiviación en morteros con sustitución de un 25% de arena o un 10% de cemento por el catalizador estudiando las concentraciones de metales pesados potencialmente tóxicos y observaron que éstos no excedían los límites legales permitidos por lo que pueden ser utilizados sin que causen ningún impacto medioambiental.

En cuanto a la influencia de medios agresivos, Pacewska y col. (2000, 2003 y 2004), investigaron la influencia de sulfatos y cloruros en las resistencias a flexotracción y a compresión de morteros de cemento con una incorporación de un 10% y un 20% de FBCC. Ensayando los efectos de ambos medios agresivos después de 2 y 9 meses de inmersión concluyeron que los efectos de la presencia de cloruros y sulfatos son similares; un pequeño descenso en la resistencia a compresión y un ligero aumento en la resistencia a flexotracción.

Payá y col. (2007) utilizaron activadores químicos en pastas FC3R/Cal para estudiar la influencia sobre las resistencias mecánicas, tanto en pastas como en morteros. Como activadores químicos utilizaron Na_2SO_4 , CaCl_2 , NaOH-yeso y NaOH encontrando que el orden de efectividad para aumentar la ganancia de resistencia es de mayor a menor efectividad el siguiente: $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{control} > \text{CaCl}_2 > \text{NaOH-yeso} > \text{NaOH}$. Ellos

concluyeron que a medida que aumenta el porcentaje de Na_2SO_4 añadido a las pastas de cal, se produce un aumento en la resistencia a compresión de las pastas que lo contienen y se establece como relación óptima de FC3R/Cal la encontrada en el intervalo de (1:1) a (2:1).

Todas las investigaciones realizadas presentan la utilización de residuos de catalizadores de craqueo catalítico de diversos orígenes. Payá y col. (2009) compararon las características fisicoquímicas y la reactividad de cinco catalizadores de craqueo catalítico procedentes de distintas plantas petroquímicas españolas. Tras estudiar sus características fisicoquímicas, la reactividad puzolánica a través de estudios termogravimétricos en pastas y la evolución de las resistencias mecánicas en morteros concluyeron que no existen diferencias significativas entre los distintos catalizadores empleados.

Los trabajos realizados hasta el 2011 presentaron la posibilidad de sustitución el residuo de craqueo catalítico por cemento Pórtland actuando éste como adición puzolánica.

Paceweska y col. (2011) estudiaron la influencia de una sustitución entre un 5% y un 25% en pastas en dos tipos de cementos de aluminato cálcico, CAC 40 (40% de aluminato cálcico) y CAC70 (70% de aluminato cálcico) a temperatura ambiente (23 ± 2 °C). Observaron que el grado de influencia de la adición depende tanto de la composición del cemento como de la cantidad de residuo utilizada. Así, concluyeron que con respecto a la influencia del tipo de CAC, el CAC70 favorece la presencia de gibsita y en el CAC40 son más visibles los hidratos hexagonales.

Con respecto al porcentaje de sustitución, una sustitución de un 5% tanto en el CAC40 como en el CAC70, a primeras edades aumenta la concentración de hidratos en las pastas, lo que confirma la actuación del FCC como centro de nucleación y a mayores edades la influencia es insignificante. Sin embargo, una sustitución de un 25% a periodos iniciales de hidratación depende del tipo de cemento. Actuando como filler en el CAC70 y en el CAC40 el FCC reacciona produciendo mayor cantidad de hidratos en las pastas de referencia.

Una vez estudiado el efecto a temperatura ambiente, los mismos autores (Paceweska y col. 2012) investigaron la influencia del FBCC sobre la hidratación del CAC70 a distintas temperaturas y con distintos porcentajes de sustitución. En este trabajo concluyeron que la temperatura de curado decide sobre la cinética de reacción del proceso de hidratación. Tanto a 20 °C como a 30 °C la adición de FBCC acelera la velocidad de reacción, y es tanto mayor cuanto mayor es el porcentaje de cemento sustituido por FBCC. Mientras que a 10 °C el residuo del catalizador tiene el efecto contrario, actúa como retardante en el proceso de hidratación del cemento.

A temperaturas inferiores a 20 °C, Soriano L. y col. (2013), realizaron una comparativa desde el punto de vista microestructural y de resistencias mecánicas en pastas y morteros sustituidos por MK y por FCC. En el estudio microestructural de las pastas observaron que a bajas temperaturas, entre 5 y 10 °C, las pastas con sustitución de MK presentaban valores negativos de fijación de cal. Por el contrario en las pastas con sustitución de FCC a estas mismas temperaturas los valores de fijación de cal eran positivos. Concluyeron pues, que el MK a bajas temperaturas actúa como filler y sin embargo el FCC presenta actividad puzolánica. En ambos casos, las resistencias mecánicas de los morteros son mayores con respecto al mortero de referencia. En el caso del MK este aumento es debido a la aceleración de la reacción de hidratación y en el caso del FCC, por la reacción puzolánica.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, el FCC es un residuo industrial que parece dar buenos resultados en el campo de la construcción, ya que en general aumenta las resistencias mecánicas, presenta actividad puzolánica, puede ser clasificado como un residuo no contaminante y presenta buen comportamiento frente a algunos medios agresivos.

Sin embargo, los trabajos previos presentan un gran abanico de resultados sin una uniformidad de criterio de investigación, debido a los diferentes residuos FCC y sus tratamientos previos a su aplicación (naturaleza, finuras, relación agua/cemento, % utilizados, calcinación a diferentes temperaturas, etc.), que origina que no se tenga una idea clara y profunda de su eficacia en su conjunto en matrices cementantes. Por otro lado, no hay una idea clara sobre su adaptación a la normativa vigente, ya que en las distintas metodologías de estudio, no se consideran métodos normalizados que pongan

de relieve la eficacia de los FCC en la elaboración de cementos según la norma UNE EN 197-1, que recoge los cementos que actualmente se pueden comercializar a nivel europeo.

Para intentar solventar la falta de uniformidad a la hora de utilizar este subproducto industrial y analizar sus características y comportamiento en matrices de cemento, esta tesis se basa en profundizar en el conocimiento sobre estos residuos industriales a través del estudio de dos catalizadores FCC de la empresa REPSOL YPF: Uno recogido en los precipitadores electrostáticos, denominado “Finos”, y otro es el catalizador sustituido, denominado “Gruesos”.

Ambos catalizadores son incorporados a la matriz cementante, en distintos porcentajes, y sin ningún tratamiento previo, con el fin de establecer las bases científicas y técnicas para su incorporación como posibles adiciones activas al cemento.

BIBLIOGRAFÍA

Aitcin P.C., Autefage F., Carles-Gibergues F., Vaquier A. “A comparative study of the cementitious properties of different fly ashes”. Malhotra V ed. Proceedings of the 2nd International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, American Institute Special Publication, Madrid Vol.I (1986) 91-114.

Alford N.M. “A theoretical argument for existence of high strength cement pastes”. Cement and Concrete Research. 4 (1981) 605-610.

Alford N.M., Double, D.D. “Determination of porosity in hardened cement pastes in relation to strength”. Stud. Surf. Sci. Catal. 10 (1982) 259-268.

Bajza A. “Properties of cement pastes and mortars cured under different experimental conditions”. Cement and Concrete Research. 12 (1982) 39-50.

Beaudouin J.J. “Effect of humidity and porosity on fracture of hardened Portland cement”. Cement and Concrete Research. 6 (1982) 705-716.

Birchall J.D., Howard A.J., Kendall K. “Strong hydraulic cements”. Proc. Brit. Ceram. 32 (1982) 25-32.

Bukowska M., Pcewska B., Wilinska I. “Corrosion resistance of cement mortars containing spent catalyst of fluidized bed cracking (FBCC) as an additive”. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 74 (2003) 931-942.

Bukowska M., Pcewska B., Wilinska I. “Influence of spent catalyst used for catalytic in a fluidized bed on sulphate corrosion of cement mortars: I. Na₂SO₄ medium”. Cement and Concrete Research. 34 (2004) 759-767.

Calleja J.: “Las puzolanas” Monografía, 281. Instituto Eduardo Torroja de Construcción y Cemento. (1968).

Da Silva P.S., Glasser, F.P. “Pozzolanic activation of metakaolin”. Advanced Ceramic Research. 4 (1992) 167-178.

EHE; “Instrucción de Hormigón Estructural”. Ministerio de Fomento. (2008).

Escandino A., Amorós J.L., Moreno A., Sánchez E. “Utilizing the used catalyst from refinery FCC units as a substitute for kaolin in formulating ceramic frits”. Waste Management & Research. 13 (1995) 569-578.

Feldman R.F. “Pore structure formation during hydration of fly ash and slag cement blends”. Proc. Symp. Effects of fly ash Incorporation in cement and concrete. Ed. S. Dimond. Mat. Res. Soc. (1982) 124-133.

Frías Rojas M., Sánchez de Rojas M.I. “Chemical assessment of the electric arc furnace slag as construction material: Expansive compounds”. *Cement and Concrete Research*, 34 (2004) 1881-1888.

Frías M., Cabrera J. “The effect of temperature on the hydration rate and stability of the hydration phases of metakaolin-lime-water system”. *Cement and Concrete Research*. 32 (2002) 133-138.

Frías M., Menéndez I., Sánchez de Rojas M.I., Rivera J., Santamaría J., Rodríguez C. “Viabilidad del uso de escoria de SiMn como adición activa al cemento”. VIII Congreso Nacional de Materiales de Construcción, Valencia, Vol.I., (2004) 103-108.

Frías M., Sánchez de Rojas M.I., Bollati R. “Estudio de la inestabilidad en escorias negras de horno de arco eléctrico”. *Materiales de Construcción*. 52, 267 (2002) 79–83.

Grutzek N.W., Roy D.M., Scheetz B.E. “Hydration mechanisms of high-lime fly ash in cement portland composites”. *Ibid.* (ref. 10) 92-101.

Hauser A., Eggenberger, U., Peters T. “Origin and characterization of fly ashes from cellulose industries containing high proportions of free lime and anhydrite”. *Cement and Concrete Research*. 29 (1999) 1569-1573.

Horvath V., Petrovic. “A contribution on the determination of anionic structures of silicates”. *Silikaty*. 25 (1981) 347-357.

Hsiu-Liang C., Yun-Sheng T., Kung-Chung H. “Spent FCC as a pozzolanic material for high-performance mortars”. *Cement and Concrete Composites*. 26 (2004) 657-664.

Huang C.L.D., Siang H.H., Best C.H. “Heat and moisture transfer in concrete slags”. *Inter. J. Heat Mass Transfer*. 22 (2) (1979) 257-266.

Jung-Hsiu W., Wang-Lung W., Kung-Cuhng H. “The effect of waste oil-cracking catalyst on the compressive strength of cement pastes and mortars”. *Cement and Concrete Research*. 33 (2003) 246-253.

Kruglists N.N., Vagner R.G. “Effect of physical and chemical activation on the coagulation structure of cement dispersions and the microstructure of stone”. *Proc. 13th Conf. Silic. Sc. Silic. Ind.* 3 (1981). 139-144.

Langent Bull L. *Liais. Lab. P. CH*, 93, (1978). 61-65.

Luwing U., Schwiete H.E. “Lime combination and new formations in the trass-lime reactions”. *Zement-Kalf-Gips*. 10 (1963) 421-431.

- Luxan M.P.**, Soria F. “Study and critical review of the pozzolanic test”. *Cement and Concrete Research*, 5, 5, (1975) 461-479.
- Massazza F.**, Testolin M. “Trimethylsilylation in the study of pozzolana-containing paste”. *II Cemento*. 1 (1983) 49-62.
- Mazzasa F.** “Chemistry of pozzolanic additions and mixed cements”. 1. *II Cemento* (1976) 3-38.
- Metha P.K.** “Role of supplementary cementing materials in reducing greenhouse gas emissions”. 6th International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete. (1) (1998) 1-43. Bangkok. Ed. Malhotra, V.M.
- Monzó J.**, Payá J., Borrachero M.V., Peris-Mora E., Velázquez S. “Fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) as a new pozzolanic material: thermal analysis monitoring of FCC3R/portland cement reactions”. Seventh CANMET/ACI International Conference on Fly ash, Silica fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Madras (India) (2001) 22-27.
- Monzó J.**, Payá J., Borrachero M.V., Velázquez S. “Determination of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue. Thermogravimetric analysis studies on FC3R-Portland cement pastes” *Cement and Concrete Research*. 33 (2003) 603-609.
- Monzó J.**, Payá J., Borrachero M.V., Velázquez S., Bonilla M. “Determination of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue. Thermogravimetric analysis studies on FC3R-lime pastes” *Cement and Concrete Research*. 33 (2003) 1085-1091.
- Mozt H.**, Geiseler J. “Products of steel slags”. In: G.R. Woolley, J.J.J.M. Goumans and P.J. Wainright, Editors, *Inter. Conf. on the Science and Engineering of Recycling for Environmental Protection*, WASCON 2000, Harrogate (UK) vol. I (2000) 207–220.
- Murat M.** “Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals: I. Preliminary investigations of metakaolin”. *Cement and Concrete Research*. 13 (1983) 259-266.
- Nan S.**, Hung-Yuan F., Zong-Huei C., Fu-Sung L. “Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution” *Cement and Concrete Research*. 30 (2000) 1773-1783.
- Nisbet M.** “The reduction of resource Input and Emissions by addition of Limestone to OPC”: Report to Portland Cement Association, PCA R and D Serial, N 2086. (1990).

OFICEMEN, WEB (2007).

Pacewska B., Nowacka M., Antonovich V., Aleknevicius M. “Investigation of early hydration of high aluminate cement-bases binder at different temperatures” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* 109 (2012) 717-726.

Pacewska B., Nowacka M., Wilinska I., Kubissa N., Antonovich V. “Studies on the influence of spent FCC catalyst on hydration of calcium aluminate cements at ambient temperature”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* 105 (2011) 129-140.

Pacewska B., Wilinska I., Bukowska M. “Influence of some aggressive media on corrosion resistance of mortars with spent cracking catalyst”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* 60 (2000) 257-264.

Pacewska B., Wilinska I., Bukowska M., Blonkowski G., Nocun-Wczelik W. “An attempt to improve the pozzolanic activity of waste aluminosilicate catalyst”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* 77 (2004) 133-142.

Pacewska B., Wilinska I., Bukowska M., Nocun-Wczelik W. “Effect of waste aluminosilicate material on cement hydration and properties of cement mortars”. *Cement and Concrete Research.* 32 (2002) 1823-1830.

Payá J., Borrachero M.V., Monzó J., González-López E. “Propiedades de morteros y hormigones fabricados con cementos tipo CEM II/A-Q a base de catalizador gastado de craqueo catalítico”. *Libro de Actas del III Congreso Nacional de Materiales Compuesto, Málaga (España).* (1999) 493-500.

Payá J., Borrachero M.V., Monzó J., Soriano L. “Estudio del comportamiento de diversos residuos de catalizadores de craqueo catalítico (FCC) en cemento Portland”. *Materiales de Construcción.* 59, 296 (2009) 37-52.

Payá J., Monzó J., Borrachero M.V. “Fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). An excellent mineral by-product for improving early-strength development of cement mixtures”. *Cement and Concrete Research.* 29 (1999) 1773-1779.

Payá J., Monzó J., Borrachero M.V. “Physical, chemical and mechanical properties of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) blended cements”. *Cement and Concrete Research.* 31 (2001) 57-61.

Payá J., Monzó J., Borrachero M.V. Velázquez, S. “Chemical activation of pozzolanic reaction of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) in lime pastes: Thermal analysis”. *Advances in Cement Research.* 16 (2004) 123-130.

Payá J., Monzó J., Borrachero M.V., Velázquez S. “The chemical activation of pozzolanic reaction of fluid cracking catalyst residue (FC3R) in lime pastes”. *Advances in Cement Research*. 19 (2007) 9-16.

Pcewska B., Wilinska I., Bukowska M. “Hydration o cement slurry in the precence of spent cracking catalyst”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 60 (2000) 71-78.

Pcewska B., Wilinska I., Kubissa J. “Use of spent catalyst from catalytic cracking in fluidized bed as a new concrete additive”. *Thermochimica Acta*. 322 (1998) 175-181.

Péra J., Ambroise J., Chabannet M. “Valorization of automotive shredder residue in building materials”. *Cement and Concrete Research*, 34 (2004)557-562.

Raask E., Bhaskar M.C. “Pozzolanic activity of pulverized fuel ash”. *Cement and Concrete Research*. 5, 4 (1975) 363-376.

Raverdy M. and Col. 7th Inter. Congr. Chem. Cem., 3, 4, (1980) 36-41. Paris.

Sánchez de Rojas, M. I.: “Estudio de la relación estructura-actividad puzolánica de materiales silicios españoles (origen: natural y artificial) y su utilización en los conglomerantes hidráulicos”, Tesis doctoral Universidad Autónoma de Madrid (1986).

Sánchez de Rojas M.I., Marín F.P., Frías M., Rivera, J. “Viabilidad de utilización de materiales de deshecho procedentes de productos cerámicos en prefabricados de hormigón”. *Materiales de Construcción*. 51, 263(2001) 149-161.

Sánchez de Rojas M.I., Rivera J., Frías M. “Influence of the microsilica state on pozzolanic reaction rate”. *Cement and Concrete Research*. 29 (1999) 945-949.

San Juan. M.A. “Clasificación general de los materiales puzolánicos”. *Revista técnica Cemento y Hormigón*. Nº 937. (2010) Marzo-Abril.

Sellevoid E.J., Bager D.H., Jensen E.K., Knudsen T. “Silica fume cement pastes: hydration and structure”. *Proc. Nordisk Minisemiar on silica concrete*. Trondheim (Noruega) (1981).

Serry M.A. “Influence of calcination condition on the hydration of metakaolin-lime” *Silic. Ind.* (1987) 83-87.

Serry M.A., Taha A.S., El-Hemaly S.A.S., El-Didamony H. “Metakaolin-lime hydration products”. *Termochimica Acta*. 79 (1984) 103-110.

Soroka, J. Iaegermann C.H.Tour. AMER. Ceram. Soc, 57, 12, (1974) 534.

Suzukawa Y., Kobayashi W., Okakabayashi S. “Physical properties of portland blast-furnace slag cement mortars cured in air”. Sekko To Skkai 154 (1978) 2-10.

Taylor H.F.W. (Ed.) (1997) “Cement Chemistry” Academic Press, London, UK.

Trezza M.A., Scian A.N. “Burning wastes as an industrial resource: Their effect on Portland cement clinker”. Cement and Concrete Research. 30 (2000)137-144.

Turriziani R. “Prodotti di reazione dell'idrato dei calcio con la pozzolana: I”. La Ricerca Científica. 8 (1954) 1709-1717.

UNE-EN 196-5 “Métodos de ensayos de cementos. Parte 5: Ensayo de puzolanidad para cementos puzolánicos”. (2006).

UNE-EN 197-1 “Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes”. (2011).

Urhan S. "Alkali silica and pozzolanic reactions in concrete. Part 1: Interpretation of published results and hypothesis concerning the mechanism" Cement and Concrete Research, 17, 141-152 (1987).

Yun-Sheng T., Chen-Lin H., Kung-Chung H. “The pozzolanic activity of calcined waste FCC catalyst and its effect on the compressive strength of cementitious material”. Cement and Concrete Composites.35 (2005) 782-787.

2. OBJETIVOS

2. Objetivos.

En la presente Tesis doctoral se ha planteado como objetivo principal conocer la viabilidad científico-técnica y medioambiental de reciclar los catalizadores gastados de craqueo catalítico, en su estado físico original, como adiciones activas alternativas al cemento.

Sustituyendo parte del cemento por estos catalizadores no sólo se contribuye a la valorización de los mismos, sino que se podría colaborar a la disminución de las emisiones con efecto invernadero a la atmósfera, en la reducción energética, y en la protección de los espacios naturales; principales problemas energéticos, económicos y medioambientales asociados a la producción de cemento portland.

Para la consecución de este objetivo general se plantean los siguientes objetivos específicos:

1. *Estudiar las características químicas, físicas, morfológicas y puzolánicas del residuo industrial FCC.*
2. *Analizar la cinética de reacción en diferentes sistemas cementantes: FCC/Ca(OH)₂ y FCC/Cemento.*
3. *Evaluar la durabilidad de las nuevas matrices cementantes: Comportamiento en distintos medios agresivos.*
4. *Estudiar el aspecto medioambiental: Lixiviación.*
5. *Comprobar el cumplimiento de la normativa vigente de las nuevas matrices cementantes.*

3. MATERIALES, TÉCNICAS Y METODOLOGÍAS.

3. MATERIALES, TÉCNICAS Y METODOLOGÍAS.

3.1. Materiales.

A lo largo de esta investigación y para el desarrollo de cada uno de los objetivos propuestos, se han utilizado los siguientes materiales:

3.1.1. Cemento.

Para la elaboración de pastas y morteros se ha empleado un cemento Pórtland comercial tipo CEM I/ 42,5 R, según la designación de la norma UNE EN 197-1. El cemento presenta un contenido de clínker igual o superior al 95% y puede llevar otros componentes minoritarios adicionales hasta un 5%.

3.1.2. Árido fino.

Como árido fino se emplea una arena silíceá normalizada CEN EN 196-1 fabricada en el Instituto Eduardo Torroja. Esta arena presenta un contenido de sílice superior al 98% y un tamaño de partícula menor a 2 mm.

3.1.3. Catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC).

El catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC) fue suministrado por la empresa REPSOL YPF. Se utilizaron dos tipos de catalizadores: uno de ellos fue recogido en los precipitadores electrostáticos y, el segundo corresponde con el catalizador gastado.

3.2. Técnicas instrumentales.

Actualmente el uso de técnicas instrumentales en el desarrollo de cualquier trabajo de investigación se hace imprescindible. En este apartado, se realiza una breve exposición de las técnicas utilizadas en esta tesis no sólo para la caracterización de los materiales de partida sino también para el seguimiento de las reacciones químicas de los mismos, además de la caracterización de los productos de reacción.

3.2.1. Espectroscopía de Difracción de Rayos X (DRX).

El uso de esta técnica está muy extendido para la identificación de los componentes cristalinos presentes en una muestra. Sin embargo, resulta insuficiente para tener un conocimiento global de los materiales en el sector de la construcción, formados principalmente por fase amorfa. Por este motivo, esta técnica se utiliza como técnica complementaria a otras técnicas utilizadas en esta tesis.

Se utilizó para identificar los componentes cristalinos de los materiales de partida, así como la detección de nuevos compuestos cristalinos originados en las reacciones de hidratación y la evolución de éstos con el tiempo de hidratación.

Esta técnica se basa en hacer incidir un haz paralelo de rayos X monocromático sobre una muestra compuesta de pequeños cristales orientados al azar, este haz encuentra en la muestra un número determinado de cristales cuyos planos reticulares forman con el rayo incidente un ángulo que satisface la ley de Bragg ($2d \sin\theta = n\lambda$); es decir, para que exista difracción, es necesario que las ondas reflejadas por una familia de planos paralelos (de intervalos d) estén en fase. Así se obtiene el difractograma correspondiente a la muestra.

Para la determinación de la composición mineralógica de los materiales de partida así como de los productos de reacción, se ha empleado un difractómetro de RX PHILIPS (Fig. 3.1.) modelo PW-1730. Consta de un generador de alta tensión de 3kW, tubo de rayos X con ánodo de Cu, rendija automática de divergencia y monocromador de grafito. Las pastillas para ser registradas, previamente tienen que molerse hasta alcanzar un tamaño inferior a $45\mu\text{m}$, asegurándose que la superficie sobre la que va a incidir el haz de rayos X está perfectamente plana. Las muestras se montaron en un soporte de aluminio y el registro se ha efectuado en un intervalo 2θ entre 5 y 60° .



Fig. 3.1. Difractómetro de RX.

3.2.2. Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FT-IR).

El uso de la Espectroscopia Infrarroja para la determinación cualitativa de los grupos funcionales es común en el campo de la química del cemento. Los resultados de la espectroscopía IR complementa los resultados obtenidos por otras técnicas (DRX o ATD), ya que ofrece la posibilidad de detectar compuestos amorfos o muy pobremente cristalizadas. En el presente trabajo se ha utilizado tanto para la caracterización cualitativa de los materiales de partida como para los productos de reacción de los diferentes sistemas estudiados.

La región del espectro de IR abarca una longitud de onda comprendida entre $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. La interacción de este tipo de radiación con la materia origina cambios de estados vibracionales y rotacionales de las moléculas. Los espectros de IR están constituidos por bandas debidas a la modificación de esos estados vibracionales de la molécula problema.

El espectrómetro utilizado fue un FT-IR ATIMATTSON GENESIS (Fig. 3.2.) series FT-IR-TM. El sistema dispersante que se utilizó para las pastillas a analizar fue KBr, que constituye un blanco para esa zona del espectro. En la preparación de las pastillas se utilizó una cantidad problema de 1.0 mg y 300 mg de KBr. Posteriormente la mezcla se homogeneiza en un mortero de ágata y se introduce en un molde, mediante vacío y presión se obtienen las pastillas que posteriormente se analizan.



Fig. 3.2. Espectrómetro de IR.

3.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido y análisis por Energías Dispersivas de RX (SEM-EDX).

Para el estudio de la morfología y composición de las partículas que constituyen los catalizadores objeto de estudio y de los productos de hidratación se utilizó la microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de caracterización ampliamente empleada para obtener imágenes topográficas de la superficie de un sólido. En esta técnica un haz de electrones se acelera hasta obtener una longitud de onda similar a la distancia interatómica y se hace incidir sobre la superficie de la muestra difractándose.

Un sistema de detección capta los electrones difractados y los transforma en una imagen monocromática que puede ser fotografiada o digitalizada. Los electrones más próximos a la superficie (electrones secundarios), y por tanto menos energéticos, dan lugar a una imagen tridimensional; mientras que los electrones que emergen de las zonas más profundas, y por tanto los más energéticos (electrones retrodispersados), dan lugar a una imagen con zonas con distinta intensidad en función del número atómico. Esto permite

distinguir fases con diferente composición química. Por otro lado, con el microanálisis de EDX se puede obtener un análisis semi-cuantitativo de los componentes mayoritarios y minoritarios presentes en la muestra. Esta técnica permite observar tanto la microestructura de las diferentes fases anhidras e hidratadas como su evolución con el tiempo de reacción.

El microscopio electrónico de barrido utilizado fue un JEOL 5400 (Fig. 3.3.) con análisis semicuantitativo de elementos por EDX. Previamente al estudio por microscopía, las muestras de polvo se fijaron al portamuestras mediante una lámina biadhensiva de grafito y fueron posteriormente metalizadas con grafito para facilitar la conductividad eléctrica de las mismas, ya que las imágenes se obtienen a partir de los electrones secundarios generados en estas condiciones tras la aplicación de un voltaje de 20 KV.

Por medio del “back scattering” (electrones retrodispersados) se llevó a cabo un estudio de la morfología de los productos de hidratación en las pastas sumergidas en disoluciones agresivas y como estudio complementario se realizó un mapeo de las superficies de dichas probetas con el fin de observar la distribución de ciertos iones dentro de las pastas ensayadas. Para este ensayo, se embutió una parte de la probeta en resina y posteriormente se pulió la superficie.



Fig. 3.3. Microscopio electrónico de barrido SEM-EDX.

3.2.4. Análisis Térmogravimétricos ATD/TG.

El análisis térmico se basa en la medida de las propiedades químicas o físicas de un material en función de su temperatura. Cuando la muestra experimenta un cambio en su estado físico o una reacción química absorbe o desprende calor. Por medio de la termogravimetría (TG) registramos la evolución del peso de la muestra en función de la temperatura o el tiempo, y el análisis térmico diferencial (ATD) mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material inerte de referencia, también en función de la temperatura. En la curva de ATD obtenemos información sobre las transformaciones que ocurren como efecto de la temperatura en la muestra. La utilización de una sola técnica termoanalítica no permite normalmente obtener información suficiente sobre un determinado sistema, es necesario utilizar otras técnicas que aporten información adicional. En nuestro caso, se utiliza un análisis térmico diferencial (ATD) combinado con termogravimetría (TG) ya que esta técnica puede aplicarse con éxito a las pastas hidratadas para determinar los productos de hidratación, mostrando la descomposición de los hidratos en la endotermia y en las bandas exotérmicas la recombinación de los productos descompuestos.

El equipo utilizado en este caso es un aparato de análisis térmico diferencial/termogravimétrico simultáneo STANTON modelo STA 781 (Fig. 3.4.), cuyo rango de temperatura de trabajo era desde la temperatura ambiente hasta 1350 °C.

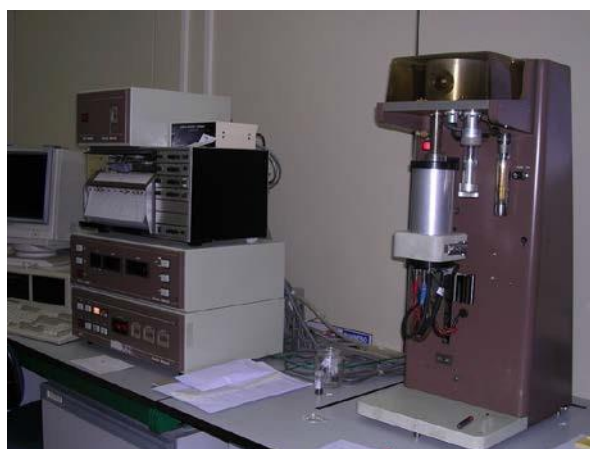


Fig. 3.4. Equipo termogravimétrico TG/ATD.

3.2.5. Porosimetría por intrusión de mercurio (P. Hg).

La microestructura de una matriz cementante afecta directamente a las propiedades técnicas de la misma. La fase porosa de una matriz cementicia sostiene poros rellenos de agua o aire, que al hidratarse con el tiempo producen cambios en la microestructura. Mediante la porosimetría de mercurio se lleva a cabo un estudio de los cambios microestructurales que se producen tanto en las pastas como en los morteros a lo largo del tiempo.

El mercurio (Hg) es un líquido que no humedece a la mayoría de los materiales, de modo que debe ser forzado dentro de los poros de los materiales. La medición del tamaño y del volumen de los poros se consigue inundando una muestra del material en cuestión bajo una cantidad limitada de mercurio y luego aumentando hidráulicamente la presión. La disminución del mercurio libre, que es igual al que invadió los poros, se mide en función de la presión aplicada. Estos datos proporcionan directamente el volumen de poros, y con la ayuda de un modelo de poro, se obtiene un cálculo simple de la distribución dimensional de los tamaños de los poros. La reducción de presión a partir del nivel en el cual los poros se llenan suele resultar algo inferior a la de la extrusión completa de mercurio. Esto suministra información acerca de la naturaleza de los poros internos (Frías y col. 2000, Frías y col. 2005).

El estudio de la porosidad de las distintas muestras se ha realizado utilizando un porosímetro de mercurio marca Micromeritics (Autopore IV 9500) (Fig. 3.5.), que alcanza una presión de 32.996,15 psia (x MPa), lo que equivale a la determinación de tamaños de poro de hasta 0,0067 μm . El ángulo de contacto del mercurio con el que se ha trabajado es de 141,3°, y el valor de la tensión superficial de mercurio es de 485 dinas/cm².

Con este método se ha determinado la porosidad total, expresada en %, además de la distribución de poros en diferentes intervalos de tamaño.



Fig. 3.5. Porosímetro de mercurio.

3.2.6. Espectroscopía de difracción por rayos láser (DRL).

La finura de los materiales puzolánicos tiene un papel crucial en las propiedades del cemento. Así, la demanda y trabajabilidad de las mezclas cemento-puzolana depende de la finura, forma y distribución granulométrica del material puzolánico.

Por lo tanto, por medio de la granulometría láser se determina la distribución y la densidad de los tamaños de las partículas de los materiales utilizados, ya que serán aspectos fundamentales a la hora de determinar el comportamiento cinético de la reacción puzolánica (Frías y col. 1991).

Esta técnica se basa en hacer incidir un rayo láser monocromático a través de un flujo gaseoso o líquido no reactivo, portadores de la muestra, se produce una difracción de la luz que a través de un sistema óptico origina en el detector una figura de difracción, cuya energía de difracción sigue la ley de Airy. Esta imagen difractada consiste en una serie de anillos concéntricos, oscuros y brillantes alternativos, alrededor de un área central brillante. La intensidad de los anillos es proporcional al número de partículas detectadas por el rayo láser y su forma dependerá de los diferentes tamaños de partículas existentes. Mediante una serie de aproximaciones y ecuaciones matemáticas, se obtiene el cálculo de la distribución de tamaños de partícula a partir de las figuras de difracción obtenidas en el detector.

El granulómetro láser utilizado fue un MASTERSIZER 2000 de la casa MALVERN, con un intervalo de medida entre 0.02 μm a 2000 μm . El análisis de las muestras se realizó mediante vía seca (Fig.3.6.).



Fig. 3.6. Granulómetro láser.

3.2.7. Calorimetría de Langavant.

La calorimetría se utilizó para la determinación de la cantidad de calor liberado durante el proceso de hidratación tanto del cemento de referencia como de los cementos donde se han incorporado el catalizador, debido a la importancia que tiene el calor generado durante las reacciones químicas en el fenómeno de durabilidad (figuración, retracciones,...) (Sánchez de Rojas y col. 1996, Frías y col. 2000).

El calor de hidratación se calcula siguiendo el método recogido en la normativa europea del Calorímetro de Langavant (UNE-EN 196-9). Este método semiadiabático consiste en la cuantificación del calor generado en la hidratación de un cemento, utilizando como calorímetro un vaso de Dewar, más exactamente, una botella térmicamente aislante. Como las condiciones exteriores son muy influenciadas, el ensayo se lleva a cabo en una habitación climatizada a 20 ± 2 °C.

El calentamiento (°C) se define como la diferencia entre la temperatura del mortero objeto de estudio y un mortero inerte (amasado con anterioridad, por lo menos desde tres meses antes del ensayo, según la norma mencionada). Este valor de calentamiento fue usado para calcular el calor de hidratación desarrollado por la muestra objeto de

estudio. Las medidas se realizan durante cinco días como se indica en la norma mencionada.

El calorímetro utilizado fue un calorímetro semiadiabático tipo Langavant de la marca PERRIER LABOTEST. (Fig. 3.7)



Figura 3.7. Calorímetro de Langavant.

3.2.8. Espectrometría de Emisión con Fuente de Plasma de acoplamiento inductivo (ICP).

La Espectrometría de Emisión (ICP) se utilizó para el análisis cualitativo y cuantitativo de los diferentes elementos contaminantes en las muestras analizadas (Sánchez de Rojas y col. 1986).

Esta técnica consiste en crear un plasma de gas argón haciendo fluir una corriente de argón hacia una antorcha con un flujo de corriente de alta frecuencia en una bobina de inducción con campos magnéticos oscilantes. El plasma posee una temperatura superior a los 10.000K. Se introduce una muestra líquida en el sistema en forma de aerosol mediante un nebulizador. Una vez que la muestra alcanza el plasma, los iones de la muestra son excitados y revertidos espontáneamente a un estado de energía menor emitiendo un fotón de energía. Para propósitos cuantitativos, se asume que la energía emitida es proporcional a la concentración de iones.

El equipo utilizado en este trabajo ha sido un Espectrómetro de Emisión con Fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo, ICP-AES marca THERMO JARREL ASH (Fig.3.8).



Fig. 3.8. Espectrómetro de emisión con fuente de plasma de acoplamiento inductivo.

3.3. Metodologías.

3.3.1. Métodos para valorar el carácter puzolánico.

La valoración de la puzolanidad de un material entraña una gran dificultad por tratarse de un fenómeno complejo, por ello son muchos los ensayos diseñados que tienen por objeto conocer la actividad puzolánica. En cada uno de ellos se establecen valoraciones de la actividad basándose en algunas propiedades de las muestras (Raask y col. 1975, Soroska y col. 1974, Langent 1978, Raerdy y col. 1980, Chapele 1958) pero ninguno ofrece una única solución al problema, por lo que es aconsejable la aplicación de más de un tipo de ensayo, y obtener así resultados desde diferentes facetas.

A continuación, se exponen los dos métodos utilizados para la evaluación de las propiedades puzolánicas en la presente Tesis Doctoral. El método normalizado de Fratini, el más destacado por su difusión en cuanto a mezclas cemento/material puzolánico y un método químico acelerado desarrollado en el Instituto Eduardo Torroja,

el cual está basado en la valoración del carácter puzolánico del propio material en sistemas puros puzolanas/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (denominado “Disolución saturada de cal”).

3.1.1.1. Método normalizado para valorar la puzolanidad de cementos puzolánicos (Ensayo de Fratini).

Este ensayo está recogido en la norma Europea UNE-EN 196-5 y está basado en la reacción del material puzolánico con la cal liberada en la reacción de hidratación del cemento. La concentración de Ca^{2+} y la alcalinidad del líquido en contacto con la pasta es analizada a las edades fijadas por la norma (8 y 15 días).

El ensayo de puzolanidad de Fratini se realiza con cada una de las mezclas cemento Pórtland/catalizador, así como sobre el cemento Pórtland base.

3.1.1.2. Método químico acelerado en sistemas puzolana/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Este método se basa en la valoración de la actividad puzolánica del material *per se*, en nuestro caso de los catalizadores utilizados, a partir de la cal fijada con el tiempo de reacción.

La actividad puzolánica se evaluó mediante este método acelerado, en el cual se estudia la reacción del material con una solución saturada de cal con el tiempo. La cal fijada en la muestra (mmoles/L) se obtienen por diferencia de la concentración de la solución saturada de la cal inicial (17,68 mmoles/L) y el CaO presente en la solución en contacto con la muestra, al final de cada período acelerado.

3.3.2. Preparación de las pastas.

La preparación de las pastas de cemento se basó en la metodología Koch-Steinegger (Koch y col. 1960). Se fabricaron probetas de dimensiones 1x1x6 cm, las cuales se disponen en moldes de acero con capacidad de seis probetas cada molde (Fig. 3.9).

El amasado se realizó de forma manual durante un tiempo aproximado de 60 s. Una vez amasado se llenan los moldes en dos capas compactando cada capa con 60 golpes, finalmente se enrasan para retirar el exceso de pasta. A las 24 horas se desmoldan las probetas que se almacenan en balsas de curado sumergidas en agua a una temperatura de $20 \pm 1^\circ\text{C}$, para su posterior curado hasta las fechas de ensayo, 1, 7, 28, 90, 180 y 360 días.

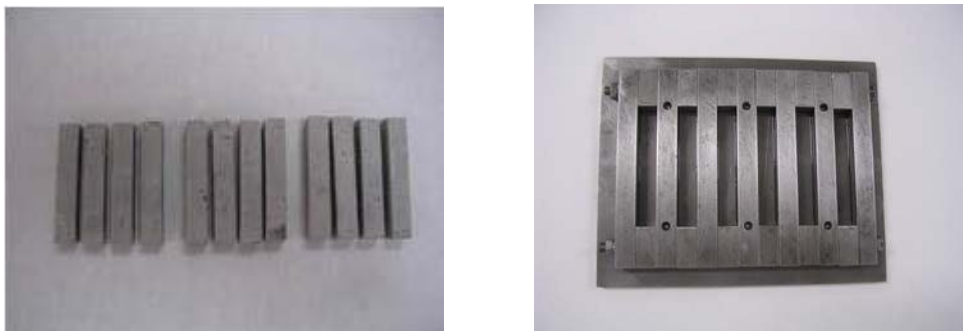


Fig.3.9. Moldes de acero y probetas de dimensiones 1x1x6 cm.

3.3.3. Preparación de las probetas de mortero.

La elaboración de probetas de mortero se realizó de acuerdo con la norma UNE-EN 196-1 “Métodos de ensayos de cemento. Determinación de las resistencias mecánicas”.

Se prepararon probetas de 40 x 40 x 160 mm de mortero con adición del catalizador gastado de craqueo catalítico. Se utilizó una relación árido/cemento de 3:1, empleando como árido la arena normalizada citada anteriormente.

El amasado del mortero consistió en introducir el agua y el cemento (ó cemento + FCC) en la amasadora, se amasa durante 30 s a velocidad lenta, a continuación se añade la arena gradualmente en los 30 s siguientes. Posteriormente se amasa durante 30 s a velocidad rápida y se para la amasadora 90 s, durante los cuales se limpia y se devuelve a la mezcla todo el mortero adherido fuera de la zona de amasado. Por último se continúa al amasado a velocidad rápida durante 60 s.

El llenado de los moldes, de tres probetas cada uno, se realiza en dos capas; cada capa se compacta en una mesa compactadora con 60 golpes. Finalmente se elimina el exceso de mortero y se alisa la superficie.

Los moldes se mantienen durante 24 horas en una cámara de curado a 22 ± 2 °C y 99% H.R. A las 24 horas se desmoldean las probetas para introducirlas en balsas de agua para su curado hasta las fechas de ensayo (2, 7, 28, 90, y 365 días).

3.3.4. Determinación de las resistencias mecánicas de los morteros y las pastas.

Se determinaron las resistencias a flexotracción y compresión tanto de las probetas de mortero como las probetas de pasta, de acuerdo a la norma vigente EN-196-1.

3.3.4.1. Resistencias a flexotracción.

Se coloca la probeta prismática en el dispositivo de flexión de la prensa modelo IBERTEST (ver Fig. 3.10) y se aplica una carga verticalmente a una velocidad de 50 N/s \pm 10 N/s hasta la rotura.

La resistencia a flexotracción se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$R_f = \frac{1,5xF_f \times l}{b^3}$$

Donde: R_f es la resistencia a flexotracción (N/mm²)

b es el lado de la sección cuadrada del prisma (mm)

F_f es la carga aplicada en el medio del prisma en la rotura (N)

l es la distancia entre los soportes (mm)

3.3.4.2. Resistencias a compresión.

Los ensayos a compresión se realizan sobre las mitades obtenidas tras realizar la rotura a flexotracción. Sobre cada semiprisma se aumenta gradualmente la carga a una velocidad de 2400 N/s \pm 200 N/s hasta la rotura.

La resistencia a compresión se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$R_c = \frac{F_c}{1.600}$$

Donde: R_c es la resistencia a compresión (N/mm²)

F_c es la carga máxima de rotura (N)

1600 es la superficie de los platos que ejercen la carga (mm)



Fig. 3.10 Prensa IBERTEST.

BIBLIOGRAFÍA

- Chapele J.** Revista de Materiales de Construcción. 512, (1958) 136-145.
- Frías M.,** Cabrera J. "Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin-cement pastes" Cement and Concrete Research. 30, 4, (2000) 561-569.
- Frías M.,** Sánchez de Rojas M.I., Luxán M.P., García N. "Determination of specific surface area by the laser diffraction technique. Comparision with the blaine permeability method" Cement and Concrete Research. 21, 5, (1991) 709-717.
- Frías M.,** Sánchez de Rojas M.I. "Influence of metastable hydrated phases on the pore size distribution and degree of hydration of MK blended cements cured at 60 °C" Cement and Concrete Research. 35, 7, (2005) 1292-1298.
- Frías M.,** Sánchez de Rojas M.I., Cabrera J. "The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars" Cement and Concrete Research. 30, 2, (2000) 209-216.
- Koch A.,** Steinegger H. "A rapid test method for cements for their behavior under sulphate attack". Zement Kalk Gips. 7 (1960) 317-324.
- Langent Bull L.,** Liais. Lab. P. Ch, 93, (1978) 61-65.
- Raask E.,** Bhaskar M.C. "Pozzolanic activity of pulverized fuel ash". Cement and Concrete Research. 5, 4, (1975) 363-376.
- Raerdy M.** and Col. 7Th International Congress on the Chemistry of Cement. , 3, 4, (1980) 36-41. Paris.
- Sánchez de Rojas M.I.,** Frías M. "The pozzolanic activity of different materials, its influence on the hydration heat in mortars" Cement and Concrete Research. 26, 2, (1996) 203-213.
- Sánchez de Rojas M.I.,** De Luxán M.P., Frías M. "La espectrometría de emisión con fuente de plasma de acoplamiento inductivo" Materiales de Construcción. 36 (202) (1986) 31-46.
- Soroska J.,** Iaegermann C.H. Journal of America Ceramic Society. 57, 12, (1974) 534.
- UNE EN 196-1** "Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de las resistencias mecánicas" (2005).
- UNE EN 196-9** "Métodos de ensayos de cementos. Parte 9: Determinación del calor de hidratación. Método semiadiabático" (2011).

UNE-EN 196-5 “Métodos de ensayos de cementos. Parte 5: Ensayo de puzolanicidad para cementos puzolánicos” (2011).

UNE-EN 197-1 “Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes”. (2011).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos la caracterización de catalizadores gastados de craqueo catalítico (Fino y Grueso), cemento Pórtland 42.5 R y árido fino empleados.

4.1.1. Catalizadores gastados de craqueo catalítico: Fino y Grueso

4.1.1.1. Análisis químico.

El análisis químico de ambos catalizadores se realizó mediante la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX); excepto para las determinaciones de PPC y RI, que se determinaron de acuerdo a la norma UNE-EN 196-2.

El análisis químico de ambos catalizadores se muestra en la Tabla 4.1.1.

Tabla 4.1.1.- Composición química de los catalizadores: Fino y Grueso (% en masa).

%	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃ ⁻	Na ₂ O	K ₂ O	P.P.C	R.I
Fino	0	42,12	51,27	0,99	0,37	0	0,40	0,17	4,10	42,27
Grueso	0	43,62	51,57	1,00	0,45	0	0,40	0,17	1,77	31,54

* P.P.C (pérdida por calcinación)

* R.I. (Residuo insoluble)

De los resultados de la tabla 4.1.1 se dedujo que ambos catalizadores presentaban una naturaleza silico- aluminosa, y por lo tanto, un carácter ácido. Estaban constituidos principalmente por óxidos de silicio y de aluminio y pequeñas cantidades de óxidos de hierro, magnesio, sodio y potasio; presentando una suma ponderal de los mismos en torno a un 95%. No se detectaron la presencia de calcio ni de sulfatos en estos residuos industriales.

4.1.1.2. Caracterización mineralógica y morfológica.

La determinación mineralógica en ambos catalizadores se llevó a cabo mediante diferentes técnicas de caracterización: DRX, FT-IR, TG/ATD, y SEM-EDX.

4.1.1.2.1 Caracterización mediante espectroscopía de Difracción de RX (DRX).

El estudio mediante DRX (Fig. 4.1.1) puso de manifiesto que tanto el FCC fino como el FCC grueso presentaron un alto contenido en material amorfo o poco cristalino, un 75,77% para el fino y un 80,21% para el grueso, (determinado mediante el área de pico de la parte cristalina y el área de la amorfa). Los únicos picos de difracción observados corresponden a un hidrógeno silicato de aluminio (HAS) de fórmula molecular ($H_{18.9}Al_{18.9}Si_{173.1}$), muy parecido a la Faujasita ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4.7SiO_2 \cdot xH_2O$) (Nan y col. 2000; Payá y col. 2004).

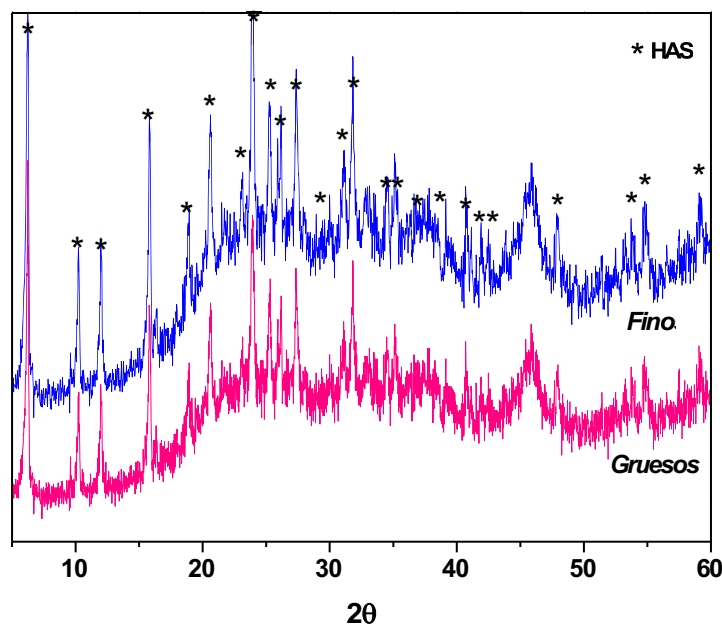


Fig. 4.1.1. Espectros de DRX de ambos catalizadores.

4.1.1.2.2. Caracterización mediante espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FT-IR).

De los estudios realizados por FT-IR se pudo deducir que tanto el catalizador fino como el catalizador grueso presentaron las mismas seis bandas de absorción (Fig. 4.1.2).

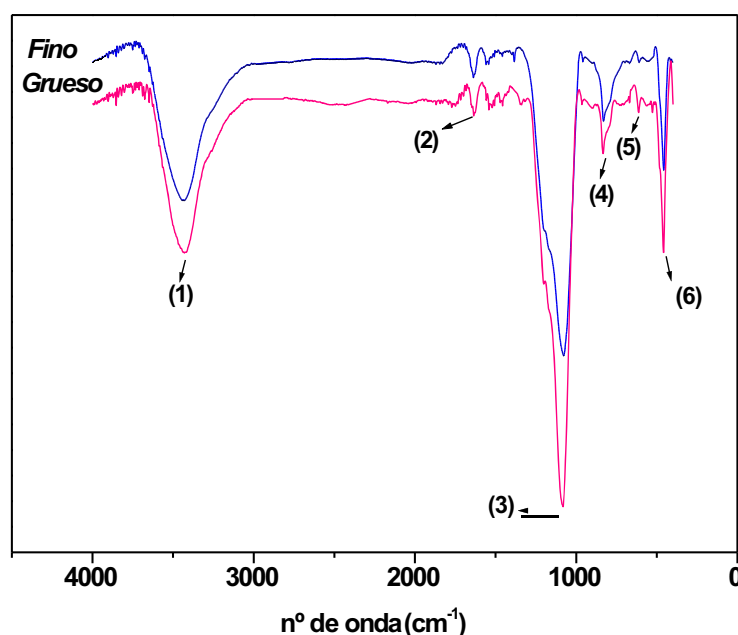


Fig.4.1.2. Espectros de FT-IR de los catalizadores.

De acuerdo con la bibliografía consultada (Vázquez, 1971; Paceweska y col. 2000; 2002), se llevó a cabo la siguiente asignación de las bandas de la Figura 4.1.2:

Las bandas de absorción a las frecuencias 3.400 cm^{-1} (1) y 1.600 cm^{-1} (2) de ambos espectros se asignan a la tensión simétrica y asimétrica del grupo hidroxilo (O-H) de la molécula de agua y a la vibración de deformación del enlace (H-O-H) respectivamente.

Las bandas que se encuentran alrededor de 1.070 cm^{-1} (3) corresponden a la vibración de valencia de los tetraedros de silicio (Si-O). A 612 cm^{-1} (5) y 460 cm^{-1} (6) se identifican bandas asociadas al movimiento de estiramiento asimétrico de los enlaces (O-Si-O), y la

banda que aparece a un número de onda alrededor de 833 cm^{-1} (4) pertenece al movimiento de tensión del enlace (Si-OH).

Las bandas de absorción correspondientes a los grupos aluminatos, se encuentran enmascarados por las bandas del silíceo. En la región comprendida entre $800 - 900\text{ cm}^{-1}$ se encuentran las bandas debidas a vibraciones de valencia de los enlaces Al-O-Al (Farmer, 1974) y entre 900 a 1200 cm^{-1} incluye vibraciones de valencia simétricas de los enlaces Si-O-Al; mientras que las asimétricas se encuentran en la región comprendida entre 600 a 800 cm^{-1} (Vázquez, 1971).

Como resultado de ambas técnicas, se comprobó que ambos catalizadores eran muy similares mineralógicamente, no encontrándose diferencias entre ellos.

4.1.1.2. 3. Caracterización mediante análisis térmogravimétrico (TG/ATD).

El estudio termogravimétrico permite conocer procesos de descomposición o transformación cuando las muestras se someten a un calentamiento térmico en el intervalo $35 - 1000\text{ °C}$.

Las curvas termogravimétricas (TG/ATD) de ambos catalizadores se muestran en la Figura 4.1.3.

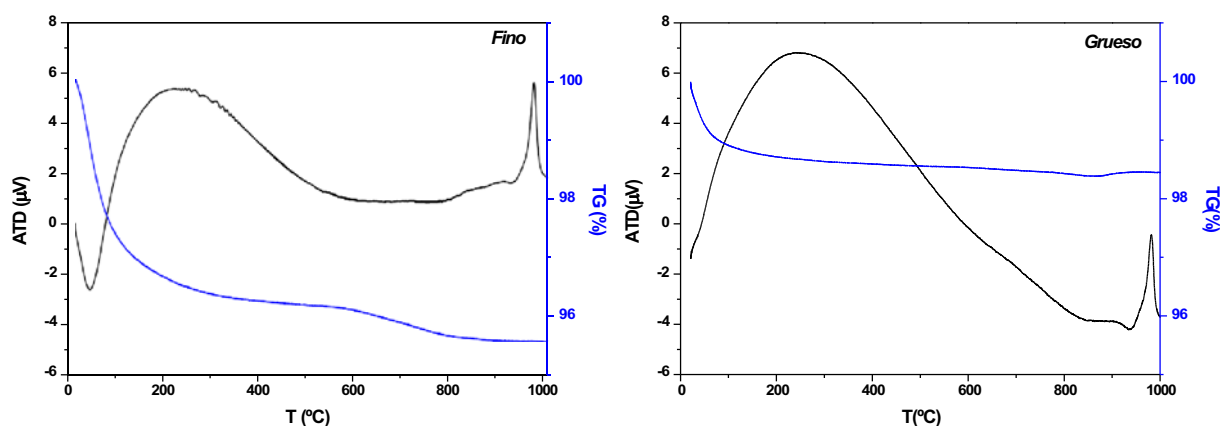


Fig. 4.1.3. Curvas termogravimétricas de ambos catalizadores.

En general, se observó que los dos catalizadores eran bastante estables en el intervalo de temperatura estudiado, ya que las pérdidas de masa totales no eran significativas;

siendo éstas de un 4,40% y un 1,47% para el catalizador Fino y para el catalizador Grueso, respectivamente.

En cuanto al estudio mediante análisis térmico diferencial (ATD), se observó que el catalizador Fino presenta una banda endotérmica a 50 °C, que se atribuye a la presencia de humedad en este catalizador. Además, ambos catalizadores muestran una banda exotérmica alrededor de 980 °C, que según algunos autores se puede atribuir a la combustión de componentes orgánicos (Paceweska, y col. 2002) o a cambios estructurales de los catalizadores, posiblemente a mullita (Yung-Sheng, y col. 2005).

4.1.1.2. 4. Estudio morfológico por microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX).

El estudio se llevó a cabo por microscopía electrónica de barrido de ambos catalizadores, sin ningún tratamiento previo. Las micrografías MEB se muestran en la Figura 4.1.5.

Se puede apreciar claramente que los catalizadores presentaron diferencias significativas en sus respectivas morfologías:

- Una vista general de los catalizadores, mostró en el catalizador FCC “Fino”, la existencia de partículas esféricas ó esfenoidales y partículas irregulares que posiblemente sean esferas rotas como consecuencia del proceso en lecho fluidizado (Fig. 4.1.5 (a.1)); mientras que en el catalizador “Grueso” las partículas observadas eran esféricas principalmente (Fig. 4.1.5 (b.1)).
- Otra diferencia apreciable entre ambos catalizadores era el tamaño de partícula. Mientras que en el FCC “Fino”, el tamaño medio de esfera aproximado era de 27µm, el FCC “Grueso” presentó un tamaño medio de partícula de 75µm, es decir casi tres veces mayor que el catalizador “Fino”.

Un estudio textural más detallado de las superficies de las partículas de los catalizadores (Fig. 4.1.5 (a.2 y b.2)), mostró que ambos catalizadores presentaban una superficie

rugosa. El microanálisis realizado sobre las esferas de los catalizadores reveló que ambos tenían como elementos mayoritarios Si y Al, presentando una relación Si/Al de 0,80, valor próximo a los obtenidos en el análisis químico correspondiente a 0,82 para el FCC “Fino” y 0,84 para el FCC “Grueso”.

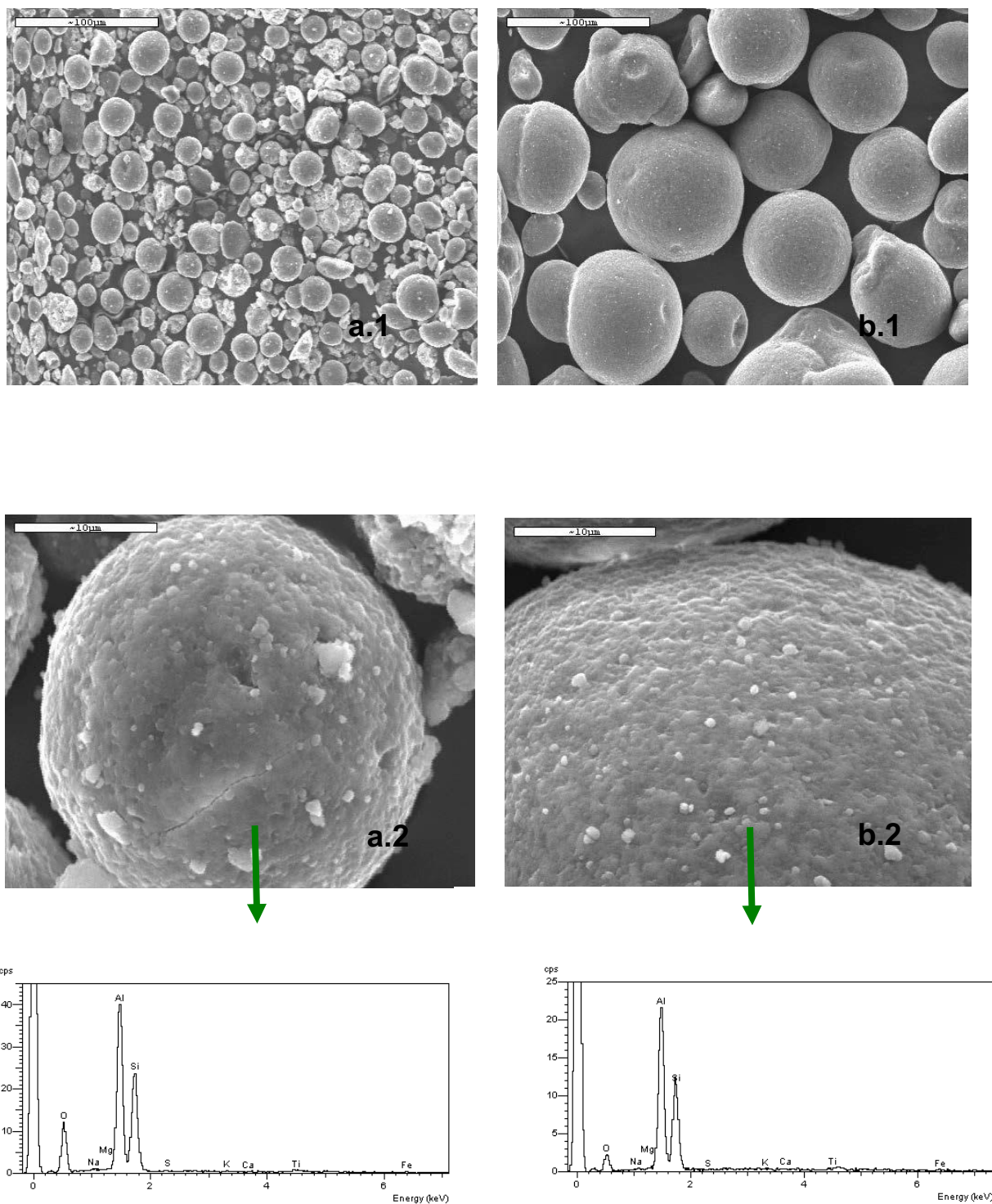


Fig.4.1.5.- Micrografías MEB y microanálisis. a) Fino y b) Grueso.

4.1.1.3. Caracterización física.

El valor de la finura es un parámetro fundamental, ya que juega un papel decisivo en el comportamiento posterior de los materiales estudiados. Así por ejemplo, el valor de la finura es decisivo en las reacciones de hidratación, de tal forma que cuanto mayor finura, mayor extensión tendrán las reacciones de hidratación, dando lugar a un mayor desarrollo en la formación de silicatos cálcicos hidratados, aluminatos cálcicos hidratados y geles por unidad de volumen. Este hecho conlleva a un aumento de las resistencias a mecánicas, aumento de la velocidad de las reacciones de hidratación, y en general, a un aumento de las prestaciones de las matrices cementantes.

La caracterización física de los catalizadores se llevó a cabo determinando la superficie específica mediante el método normalizado Blaine (UNE-EN 196-6) y complementariamente con técnica de granulometría láser, se determinó la densidad de distribución de tamaños de partícula.

4.1.1.3.1. Determinación de la superficie específica.

Los resultados obtenidos para la superficie específica de los catalizadores se muestran en la Tabla 4.1.2.

El valor de la superficie específica Blaine obtenido para el catalizador “Fino” es de 5.900 cm²/g, muy superior al obtenido para el catalizador “Grueso” (1.700 cm²/g), lo que se confirma la diferente finura entre ambos catalizadores, ya observada por SEM.

Tabla. 4.1.2. Superficie específica.

	<i>FCC “Fino”</i>	<i>FCC “Grueso”</i>
SUPERFICIE ESPECIFICA BLAINE (cm²/g)	5.898	1.696

4.1.1.3.2. Granulometría láser.

La curva de densidad de distribución granulométrica tanto para el catalizador “Fino” como para el catalizador “Grueso” se muestra en la Fig. 4.1.6.

De esta figura se deduce que ambos catalizadores presentaban una distribución granulométrica unimodal principalmente, lo que significa que presentan una distribución homogénea para los tamaños de partícula.

Para el FCC “Fino”, el tamaño de partícula está comprendido entre 8 μm y 52 μm con un tamaño medio de partícula de 22 μm ; mientras que para el FCC “Grueso”, el tamaño de partícula fue mayor, ya que se encuentra entre 26 μm y 181 μm , presentando un tamaño medio de partícula de 69 μm .

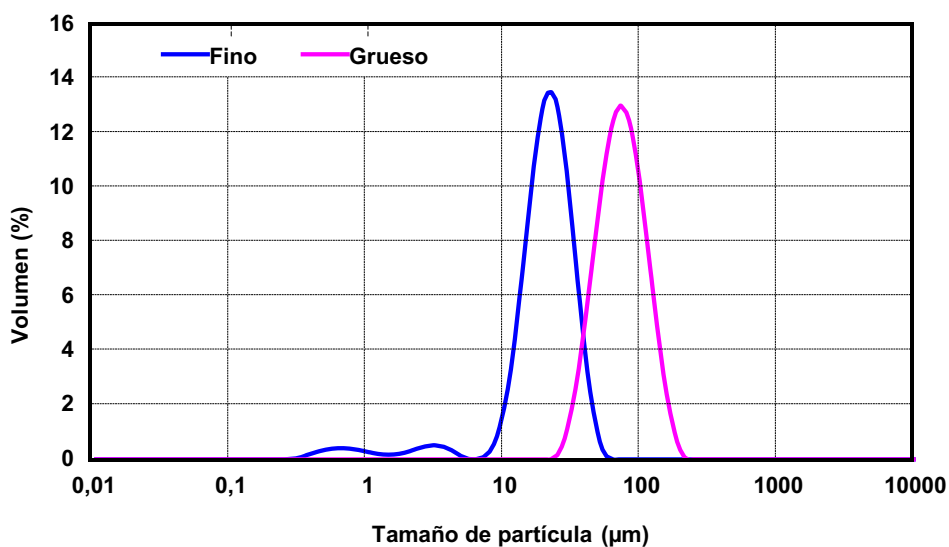


Fig. 4.1.6. Granulometría láser de los catalizadores.

4.1.2. Cemento.

4.1.2.1. Análisis químico.

En la Tabla 4.1.3 se presenta la composición química del cemento comercial utilizado.

Tabla 4.1.3.- Composición química del cemento.

%	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃ ⁻	Na ₂ O	K ₂ O	P.F.
CEM I 42,5R	62,52	18,86	5,50	2,17	3,29	2,34	0,15	0,90	3,28

* P.F (pérdida al fuego)

El análisis químico del cemento se realizó de acuerdo a la norma UNE-EN 196-2. Su composición química se corresponde con el análisis típico de un cemento tipo CEM I-42,5R, clasificación según la normativa vigente (UNE EN 197-1). Cuyos componentes principales son CaO y SiO₂, es decir presenta una naturaleza silico-cálcica.

4.1.2.2. Caracterización mineralógica.

4.1.2.2.1. Caracterización mediante espectroscopía de Difracción de RX (DRX).

La Fig.4.1.7 presenta el difractograma del cemento anhidro, donde se observó que la mayoría de los picos principales de las fases anhidras presentes se encuentran solapados.

El componente principal del cemento es el C₃S (alita), el cual presenta gran cantidad de reflexiones, localizadas a ángulos 2θ de 14°9', 21°8', 22°9', 23°, 25°2', 25°4', 28°, 29°4', 30°, 32°2', 32°6', 34°4', 36°7', 38°8', 41°3', 43°8', 45°8', 46°9', 47°, 49°9', 50°, 51°7', 54°, 56°5' y 56°6' 2θ. Algunos de estos picos se encuentran solapados con otras fases cristalinas como el C₂S (belita) o C₄AF (fase ferrítica).

El C₂S (belita) presenta sus principales picos a ángulos de 2θ de 34°3', 39°4' y 41°2', los cuales aparecieron solapados con los picos del C₃S.

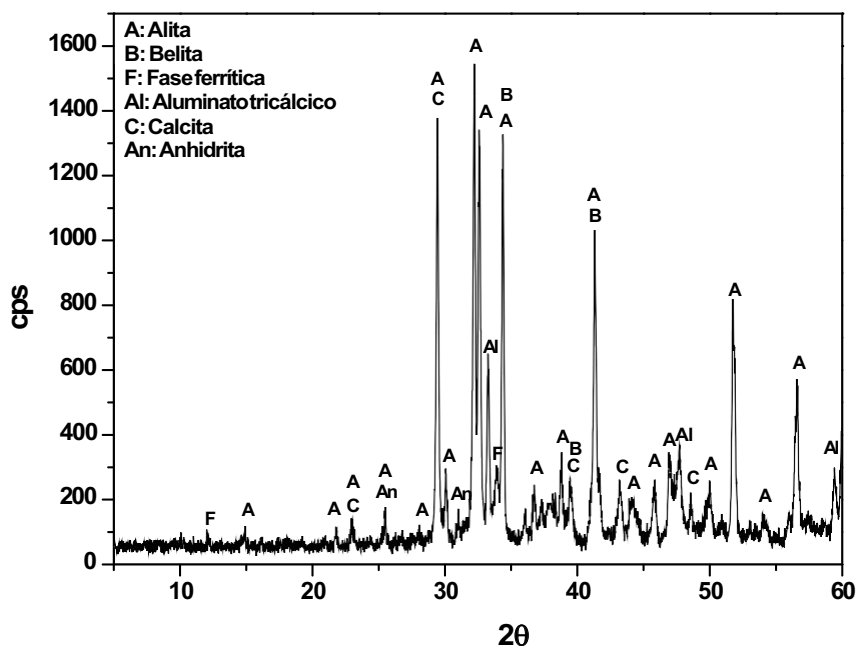


Fig. 4.1.7. Difractograma de DRX del cemento anhidro.

El C_4AF está compuesto por una serie de soluciones sólidas $C_2A_xF_{(1-x)}$. Los picos de esta fase se mostraron solapados principalmente con los del C_3S . Su pico mas importante se encuentra a $34'4''$ 2θ , desplazándose entre $34^\circ - 33'7''$ 2θ cuando el valor de x cambia entre 1 y 0.33. Otro pico con menor intensidad aparece a un ángulo 2θ de $12'2''$.

El C_3A (aluminato tricálcico) puede ser identificado por el pico situado a un ángulo 2θ de $33'3''$.

En este espectro se detectó un pico perteneciente a la anhidrita. Su formación se debe a la deshidratación del yeso durante la molienda, el cual pierde sus dos moléculas de agua dando lugar a sulfato cálcico anhidro. Estos picos se encuentran a ángulos 2θ de $25'4''$ (100%) y a 2θ de $31'4''$ (35%) (Taylor, 1997).

También, se vieron los picos correspondientes a la calcita que se encuentran a 23° , $29'4''$, $39'4''$, $43'1''$ y $48'5''$ 2θ . Los picos principales de ésta (23° y $29'4''$) se encuentran solapados con los picos de la alita. La formación de carbonatos, se debe tanto a una

posible carbonatación de la cal libre en los cementos anhidros, (por el almacenamiento prolongado del cemento y su exposición al CO_2 atmosférico) como por la incorporación de filler calizo como componente minoritario ($\leq 5\%$).

4.1.2.2.2. Caracterización mediante espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FT-IR).

En el estudio detallado del espectro obtenido por FT-IR del cemento anhidro (Fig. 4.1.8) se encontraron los siguientes grupos de bandas características:

- A la frecuencia de 3650 cm^{-1} (1) se encontró una banda pequeña y aguda producida por la vibración de tensión de los grupos O-H de la portlandita (CH). La formación de CH en un cemento anhidro se produce cuando parte de la cal libre o algún silicato anhidro reaccionan con el agua procedente de la humedad ambiental.
- Sobre 3500 cm^{-1} (2) aparece una banda muy ancha producida por la vibración de tensión de los grupos O-H del agua.
- A 1400 cm^{-1} (3) se detecta una banda correspondiente a las vibraciones del CO_3^{2-} del CaCO_3 , lo que confirma la presencia de carbonatos como fase mineralógica en el cemento.
- Las bandas situadas a 1116 cm^{-1} (4) y a 1111 cm^{-1} (5) corresponden a las vibraciones producidas por el SO_4^{2-} del yeso, utilizado como regulador de fraguado.
- A una frecuencia de 660 cm^{-1} (9) se encuentra una banda debida a las vibraciones de los tetraedros de AlO_4 , característica del C_4AF . La banda situada a 700 cm^{-1} (8) corresponde a las vibraciones de los aluminatos del C_3A . Las bandas situadas a 516 cm^{-1} (10) y 927 cm^{-1} (6) corresponden a las vibraciones de los silicatos del C_3S . La banda detectada a 875 cm^{-1} (7) se asigna a la vibración de los grupos de silicatos del C_2S .

A la vista de los resultados obtenidos no existen diferencias en las fases identificadas por DRX y FT-IR, presentes en el cemento anhidro.

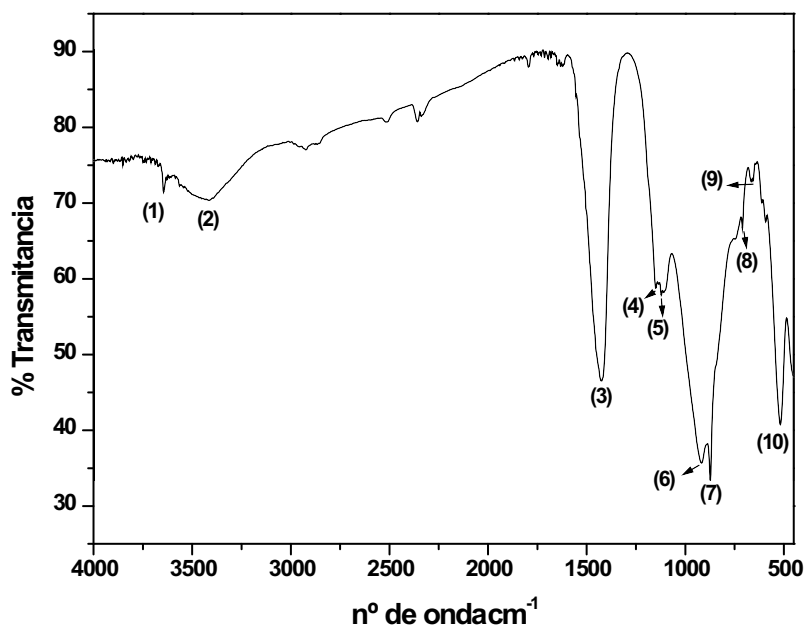


Fig.4.1.8. Espectro de FT- IR del cemento anhidro.

4.1.2.3. Caracterización mediante Análisis Térmico Diferencial (ATD/TG).

La Figura 4.1.9 muestra la curva termogravimétrica (ATD-TG) obtenida correspondiente al cemento anhidro. Se observaron tres bandas endotérmicas en el rango de temperatura estudiado.

En primer lugar, la banda en torno a los 95 °C (A) correspondiente a la pérdida de agua presente en el cemento debido a la humedad ambiental. A 450 °C (B), aparece una banda endotérmica correspondiente a la descomposición de la portlandita (CH) que se produce durante la reacción de hidratación del cemento Portland. A mayor temperatura, (700 °C (C)) la banda endotérmica que aparece en el termograma es debida a la descomposición del carbonato cálcico, lo cual ratifica la presencia de filler calizo y/o carbonatación de la cal libre en este cemento.

En el intervalo de temperatura entre 35-1000 °C, el cemento sufre una pérdida de masa total en torno a un 4%, con una pérdida importante en el intervalo 600-750 °C, lo que confirmaría la posible presencia de filler calizo como componente minoritario en este

cemento comercial (UNE EN 197-1). Como se ha demostrado con las técnicas empleadas en los puntos anteriores.

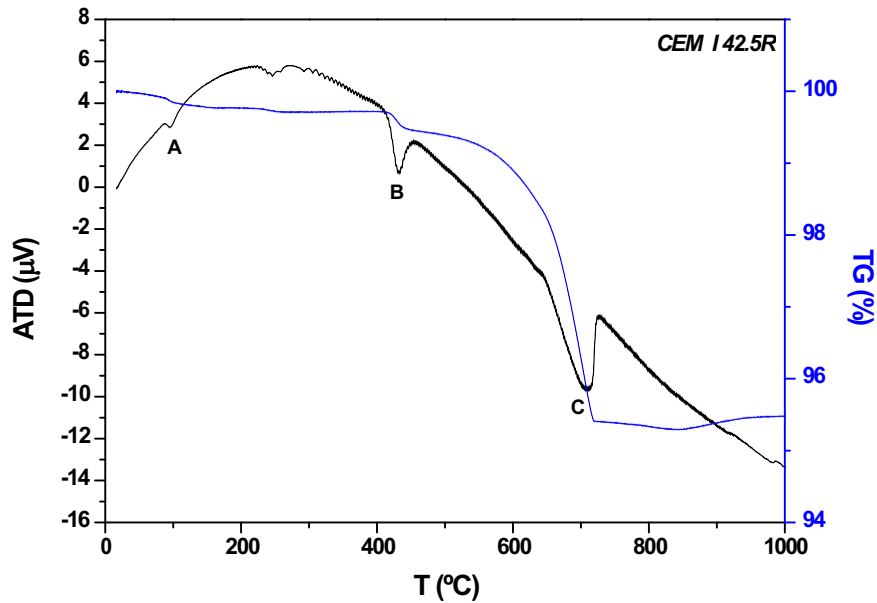


Fig.4.1.9. Curva termogravimétrica del cemento anhidro.

4.1.2.4. Determinación de la superficie específica.

El valor de la superficie específica Blaine obtenido para el cemento fue de $3420 \text{ cm}^2/\text{g}$, valor típico para un cemento CEM I 42,5R.

4.1.3. Árido fino.

Se empleó como árido fino una arena sílicea normalizada CEN EN 196-1, preparada en el Instituto Eduardo Torroja como se ha comentado en el capítulo 3. Esta arena presenta un contenido de sílice superior al 98% y un tamaño de partícula menor a 2 mm.

En la figura 4.1.10 está representado el espectro de DRX del árido fino utilizado. El difractograma muestra que el componente único es el cuarzo, cuyos picos de reflexión aparecen a ángulos 2θ de $20^{\circ}9'$, $26^{\circ}5'$, $36^{\circ}4'$, $39^{\circ}4'$, $40^{\circ}3'$, 42.5° , $45^{\circ}7'$, $50^{\circ}16'$, $54^{\circ}8'$, y $55^{\circ}3'$. No se detecta una potencial contaminación por arcillas.

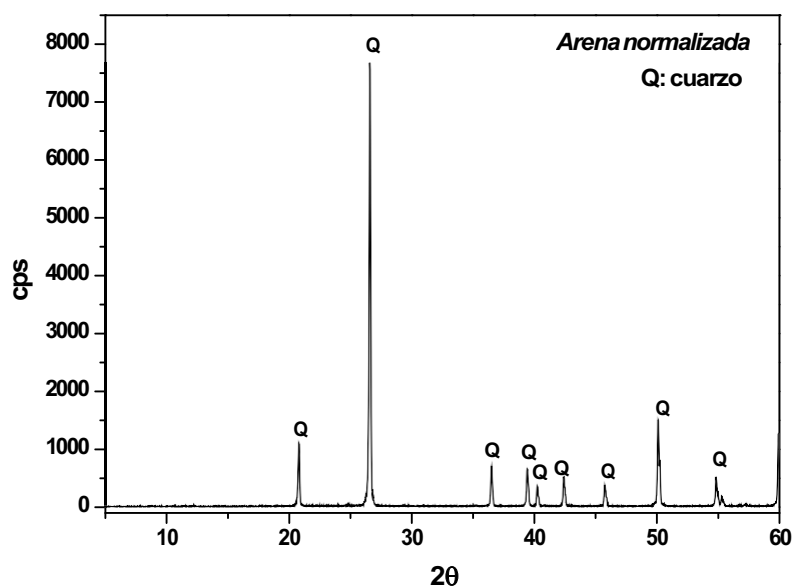


Fig.4.1.10. Difractograma de DRX del árido fino.

4.1.3. Conclusiones parciales.

- ✓ Ambos catalizadores presentan una naturaleza silico-aluminosa, constituidos principalmente por óxidos de silíceo y aluminio.
- ✓ En cuanto a su mineralogía, presentan un alto contenido de material amorfo, con presencia de un hidrógeno silicato de aluminio como único compuesto cristalino.
- ✓ El estudio morfológico revela que estos residuos están constituidos por partículas esféricas y cuyo microanálisis se identifica Si y Al como elementos mayoritarios. Presentan un tamaño medio de partícula de 75µm para el FCCG frente a 27µm para el catalizador FCCF, lo que corrobora los resultados obtenidos en DRX y BET.

BIBLIOGRAFÍA

- Farmer V.C.** “The Infrared Spectra of Minerals”. Mineralogical Society, Monograph 4 (1974).
- Nan S.,** Hung F., Zong-Huei C., Fu-Shung L. “Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement strength”. Cement and Concrete Research. 30 (2000) 1773-1783.
- Paceweska, B.,** Wilinska, I., Burkowska, M. "Hydration of cement slurry in the presence of spent cracking catalyst" Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 60 (2000) 71-78
- Paceweska, B.,** Wilinska, I., Burkowska, M., Nocun-Wczelik, W. “Effect of waste aluminosilicate material on cement hydration and properties of cement mortars” Cement and Concrete Research 32(2002) 1823-1830.
- Payá, J.,** Monzó, J., Borrachero, M.V., Peris-Mora, E., Soriano, L., Velázquez, S. “Study on the properties of different spent silicoaluminous catalysts and their use in cementing mixtures” Eight CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete. Las Vegas (USA) Mayo 2004.
- Taylor, H.F.W.** “Cement Chemistry” 2nd edition. Thomas Telford (1997) (pg.85).
- UNE EN 196-2** “Métodos de ensayo de cementos. Parte 2: Análisis químico” (2006).
- UNE EN 196-6** “Método de ensayo de cementos. Parte 6: Determinación de la finura” (2010).
- UNE EN 197-1** “Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes “. (2011)
- Vázquez, T.** “Estudio de algunos componentes del cemento por espectroscopía infrarroja”. Monografía. Instituto Eduardo Torroja de Ciencias de la Construcción”. N°297. Madrid. 1971.
- Yun-Sheng, T.,** Chen-Lin, H., Kung-Chung, H. “The pozzolanic activity of calcined waste FCC catalyst and its effect on the compressive strength of cementitious material”. Cement and Concrete Composites. Vol.35 (2005) 782-787.

4.2. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN.

4.2. ESTUDIOS DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN

4.2.1. Estudio del sistema FCC/Ca(OH)₂

La reacción puzolánica consiste en una reacción química entre la parte sílico-férrica-alumínica de las puzolanas y la portlandita (CH) liberada en la hidratación del cemento, en la cual se generan silicatos, aluminatos y fases ferríticas cálcicas hidratadas insolubles con propiedades cementantes.

Este fenómeno tan complejo está influenciado por las distintas características del material puzolánico considerado: contenido en material vítreo, composición química-mineralógica, superficie específica y tensión producida por las incrustaciones cristalinas (Taylor.1997). En general, se acepta que cuanto más contenido vítreo y fino sea el material, sus partículas se disuelven más rápidamente en la fase alcalina del cemento, presentando mayor actividad puzolánica.

En el presente capítulo se evaluó la actividad puzolánica de ambos catalizadores sin que se encuentren formando parte del cemento, pudiéndose así establecer comparaciones de la actividad puzolánica entre ellos.

Estudiando la reacción puzolánica en el sistema FCC/Ca(OH)₂, se pudo analizar los compuestos hidratados formados durante la reacción puzolánica, ya que en este sistema no existe la influencia de otros iones y compuestos presentes en los cementos.

Tras la caracterización de ambos catalizadores en el anterior capítulo, no se encontró ninguna diferencia significativa entre ellos en su análisis químico, y en su caracterización mineralógica. En cuanto a su caracterización física, el catalizador “fino” (FCCF) presentó una mayor superficie específica y menor tamaño de partícula que el catalizador “grueso” (FCCG).

El catalizador Fino (FCCF) al presentar mejores propiedades químico-físicas ha sido elegido para llevar a cabo estudios comparativos con otros materiales puzolánicos comúnmente utilizados en la fabricación de cementos comerciales, tales como el humo de sílice (HS) y la ceniza volante (CV).

4.2.1.1. Actividad puzolánica de los FCC.

La evaluación de la actividad puzolánica para ambos catalizadores se llevó a cabo por medio de un método químico acelerado descrito en el apartado 3.1.1.2. La Fig.4.2.1 recoge los mmol/L de la cal fijada por los catalizadores FCCG y FCCF hasta 90 días de reacción. Al tener ambos catalizadores un contenido vítreo muy parecido, la finura juega un papel importante en la actividad puzolánica, y este hecho tiene especial relevancia a primeras edades. Como se observa en la figura, la muestra de FCCF presentó mayor actividad puzolánica que el catalizador FCCG, a lo largo de todas las edades estudiadas, pero fue a primeras edades (durante los 3 primeros días) dónde la diferencia fue más notable.

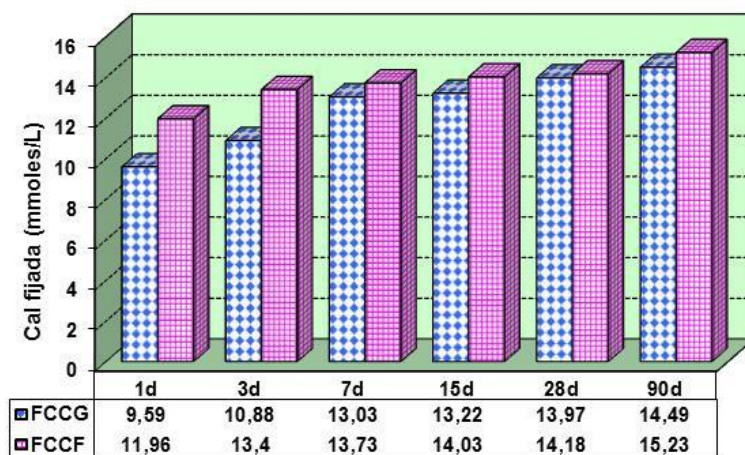


Fig. 4.2.1. Actividad puzolánica del catalizador Grueso (FCCG) y el catalizador Fino (FCCF).

Un estudio de la actividad puzolánica a más largo plazo (365 días) con el catalizador FCCF más reactivo se muestra en la Fig.4.2.2. Se puede observar claramente que a la edad de 2 horas de contacto con la disolución, dicho catalizador ya presenta alta

actividad puzolánica, ya que, era capaz de fijar un 34,50% de la cal disponible. Esta actividad puzolánica aumenta hasta la edad de 28 días, llegando a fijar una concentración de cal de un 89,35%, manteniéndose prácticamente constante para tiempos de reacción más largos.

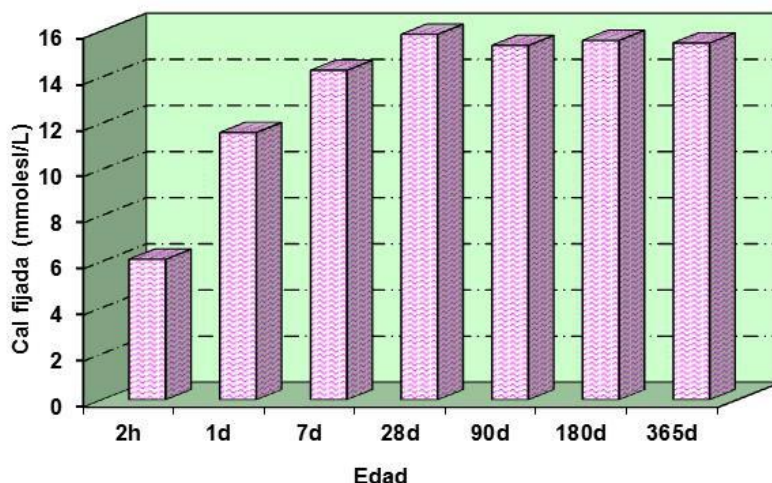


Fig. 4.2.2. Actividad puzolánica del catalizador “Finos” (FCCF).

Un estudio comparativo de este catalizador con otras puzolanas normalizadas (HS y CV) se muestra en la Fig.4.2.3. Claramente se pudo ver que el FCCF presentó un comportamiento más similar al humo de sílice (HS) que a la ceniza volante (CV). Este hecho, se observó ya a las 2 horas de reacción donde los porcentajes de cal fijada 34,50% y 33,37% para el FCCF y SH respectivamente fueron similares, y a gran distancia de la ceniza volante. Sin embargo, la actividad puzolánica para todos los residuos es muy similar a 90 días de reacción.

Debido a que catalizador, FCCF, presentó mayor actividad puzolánica, los residuos sólidos obtenidos tras el ensayo “Disolución saturada de cal”, una vez secos, se estudiaron mediante diversas técnicas (DRX, TG/ATD, FT-IR, SEM/EDX) para realizar la caracterización tanto mineralógica como morfológica de posibles fases hidratadas formadas durante la reacción puzolancia en el sistema FCCF/Ca(OH)₂.

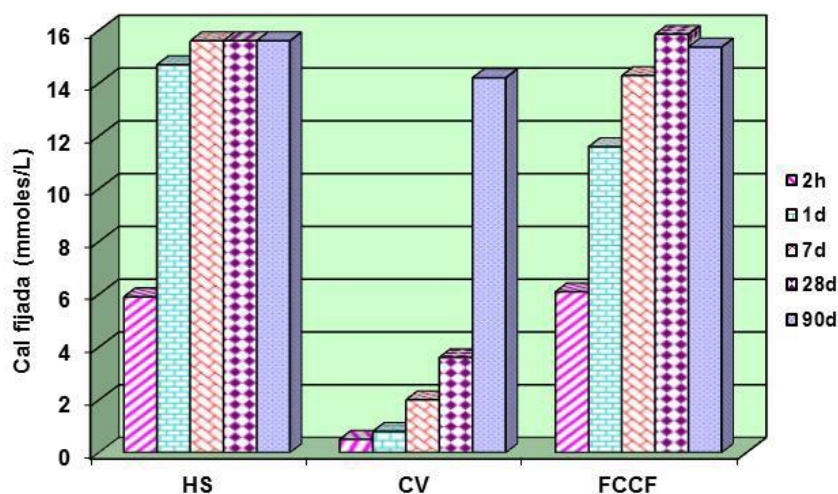


Fig. 4.2.3. Actividad puzolánica en comparación con otros materiales puzolánicos.

4.2.1.2. Estudio de la cinética de reacción por DRX.

En la figura Fig. 4.2.4 se representan los difractogramas obtenidos tanto para el catalizador inicial (FCCF) como su evolución con el tiempo en la disolución saturada de cal (hasta 365 días).

Como puede observarse este material reacciona con la cal muy rápidamente, ya que a las 2 horas de reacción, los principales picos cristalinos correspondiente a la fase mineralógica de hidrógeno silicato de aluminio (HAS) han reducido drásticamente su intensidad, y a partir de 6 horas, solo se detectan trazas de alguno de ellos, localizados a ángulos 2θ de $15^{\circ}8'$, $20^{\circ}6'$, $23^{\circ}9'$. Adicionalmente, el halo correspondiente a la materia amorfa (reactiva), localizado entre 15° y $40^{\circ} 2\theta$ se reduce considerablemente hasta los 28 días de reacción, lo que significa la formación de fases hidratadas no cristalinas como fases de reacción, tales como geles CSH y/o algunos aluminatos cálcicos no identificados por esta técnica.

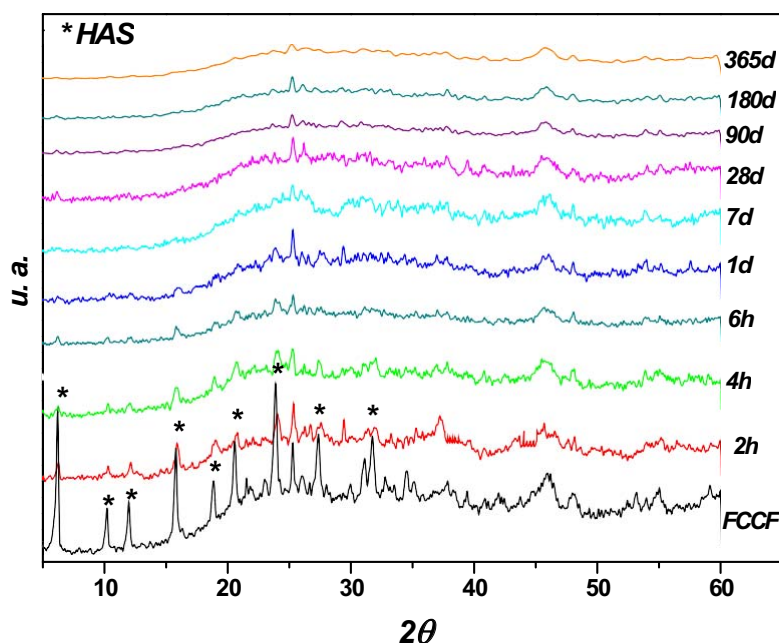


Fig. 4.2.4. Difractogramas de DRX para los residuos FCCF/Ca(OH)₂.

4.2.1.3. Estudio de la cinética de reacción por ATD/TG

Se llevaron a cabo los ensayos de análisis térmico diferencial y termogravimetría para los residuos de reacción puzolánica. Los termogramas ATD-TG para 2, 4 y 6 horas de reacción están representados en la Fig. 4.2.5 y la Fig. 4.2.6 muestra los termogramas a las edades comprendidas entre 1 y 365 días.

En estas figuras se pudo observar una banda endotérmica principal cuyo máximo se localiza a 92 °C a 2 horas, desplazándose a temperaturas mayores con el aumento de tiempo de reacción. A 365 días, dicha banda se localiza a 127 °C. Esta banda se asigna a la deshidratación de los geles CSH.

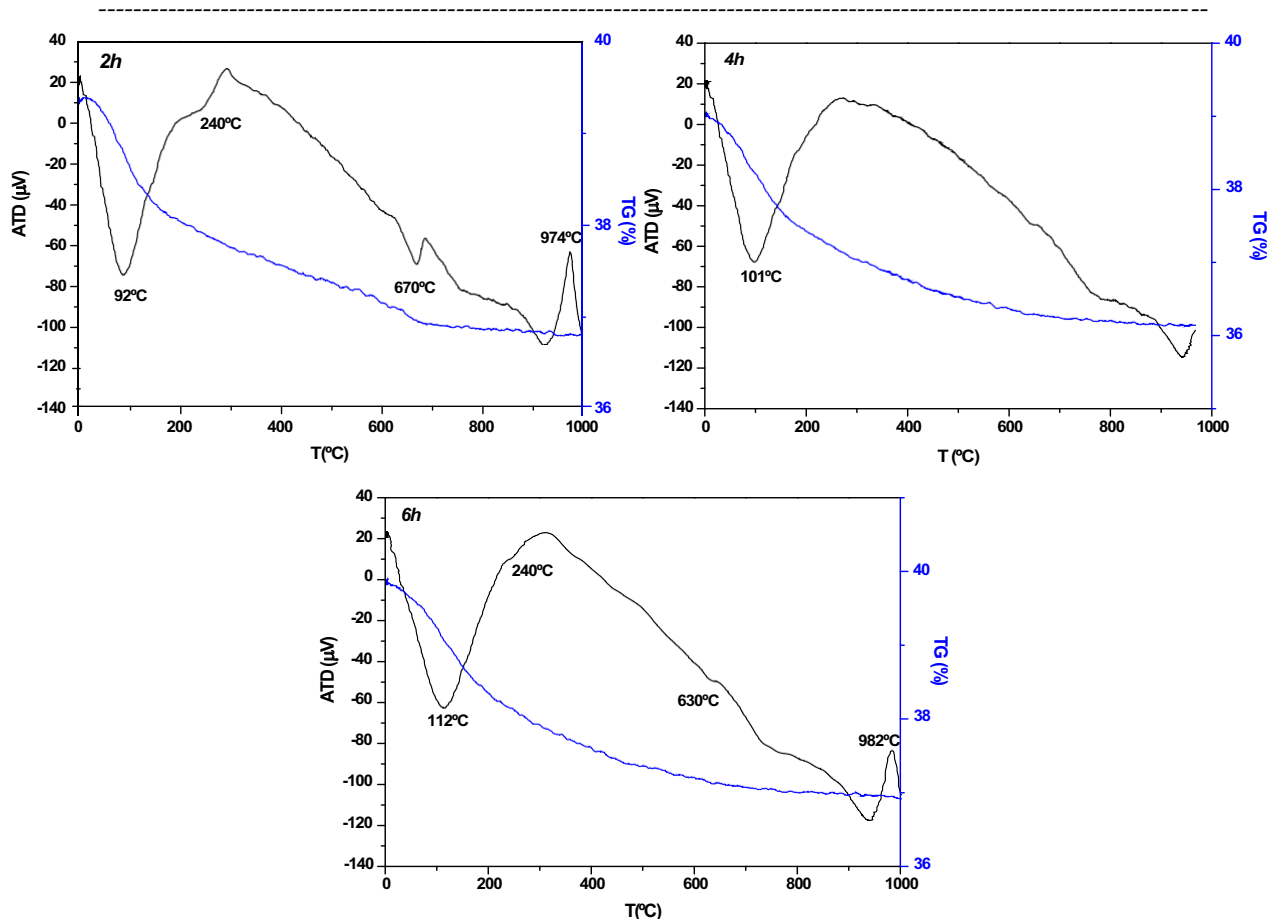


Fig. 4.2.5. Termogramas TG/ATD de los residuos a distintas edades (horas).

En algunos espectros a cortas edades se puede identificar (solo horas), una banda endotérmica débil a 240°C, la cual se atribuye a aluminatos o aluminosilicatos hidratados distintos al gel CSH, de acuerdo a los estudios previos llevados a cabo por Payá y col. (2003) con pastas de cal y FCC. Sin embargo, Serry y col. (1984) estudiaron los productos de hidratación en el sistema de MK-Ca(OH)₂ en distintas proporciones, 50:50, 60:40 y 70:30, asignando las bandas endotérmica comprendidas entre 220-300°C a silicoaluminatos cálcicos hidratados de la serie hidrogarnet (C₃ASH₆). Por otro lado, Saskia y col. (2002) en un trabajo realizado con pastas de cal y metacaolín, y cal-metacaolín-lodo (ETP), atribuyen la banda endotérmica entre 210°C y 310°C a aluminatos cálcicos hidratados de la serie hidrogarnet (C₃AH₆). Las investigaciones realizadas por Frías y Col. (2001) en sistemas MK/Ca(OH)₂ pusieron de manifiesto que temperaturas entre 240-260°C correspondería más a la descomposición de la fase de carbo-aluminatos cálcicos; mientras que a 300°C se descompone la fase cúbica estable (C₃ASH₆), pero que ambas fases debido a su baja cantidad y/o cristalinidad no se pueden identificar por DRX.

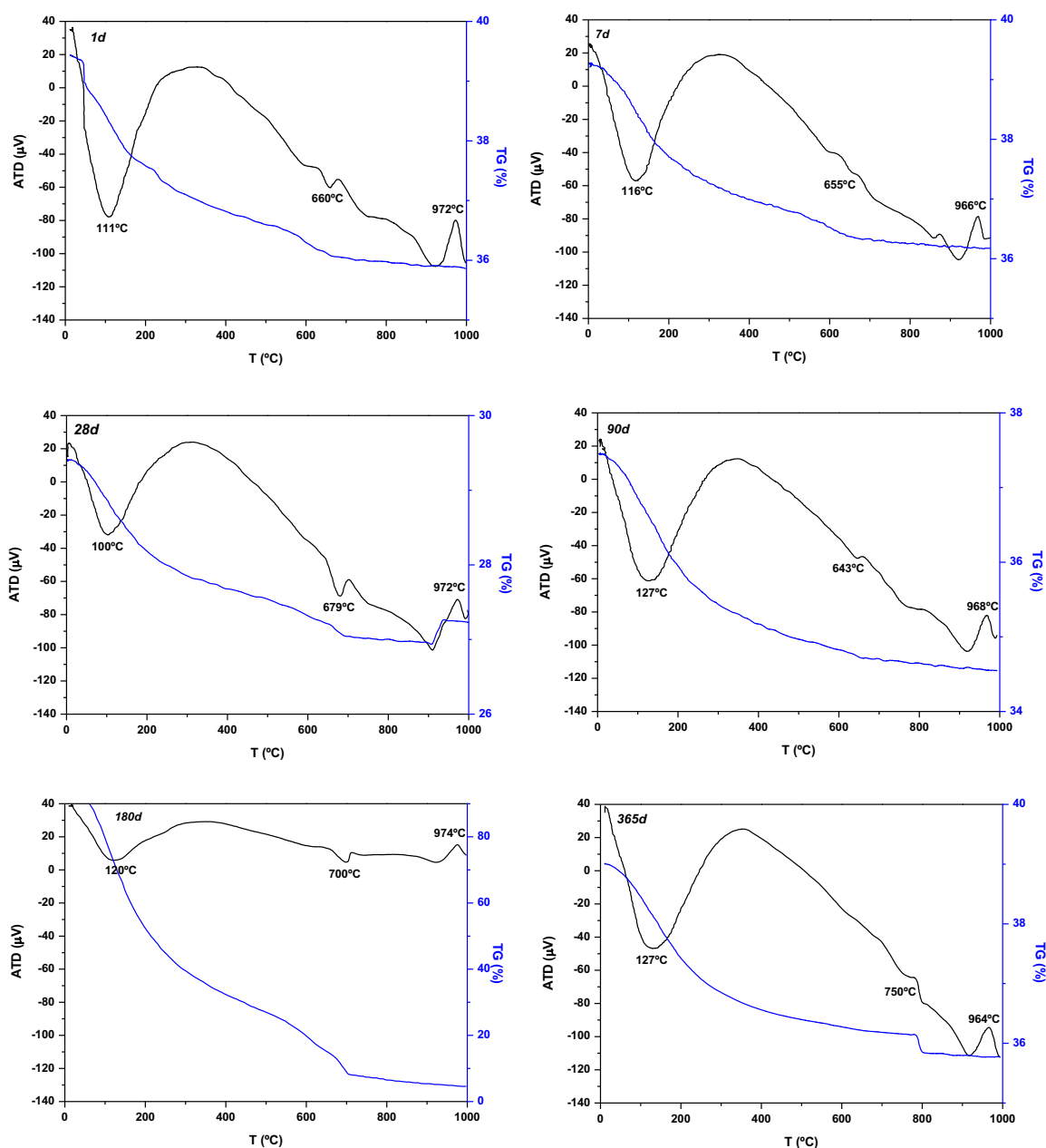


Fig. 4.2.6. Termogramas de los residuos a distintas edades (días).

Las bandas endotérmicas que aparecen entre 600 °C y 750 °C, confirman la presencia de calcita, la cual tiene su origen principalmente en la carbonatación de la portlandita durante el tiempo de reacción y manipulación de las muestras (Saikia, y col. 2002). Esta banda, presenta un desplazamiento hacia temperaturas de descomposición más altas con el tiempo de reacción, debido posiblemente a una mayor cristalización de la calcita formada. Finalmente se observó una banda exotérmica aparece alrededor de 980 °C, que de acuerdo a trabajos previos se asigna a la combustión de componentes orgánicos (Paceweska y col. 2002) o a cambios estructurales de los catalizadores, posiblemente a mullita (Yung-Sheng y col. 2005).

En cuanto a las curvas TG obtenidas, se observa que los perfiles de estas curvas en todas las muestras son similares. Así, se puede destacar que la pérdida de peso debida a la deshidratación del gel CSH ($90 - 127\text{ }^{\circ}\text{C}$) aumenta conforme se incrementa el tiempo de reacción, pasando de un 3% a dos horas a un 5% a 365 días aproximadamente lo que indicaría, que el gel CSH es el principal producto de reacción en este sistema FCCF/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

4.2.1.4. Estudio d la cinética de reacción por FT-IR

Dado que los espectros de DRX no aportaron información sobre la naturaleza de las fases hidratadas amorfas, se procedió a su identificación por medio de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). Los espectros de absorción obtenidos se presentan en las Fig. 4.2.7 para distintas horas de reacción y en la Fig. 4.2.8 aparecen los espectros correspondientes a 1, 7, 28, 90, 180 y 365 días de reacción en la disolución saturada de cal

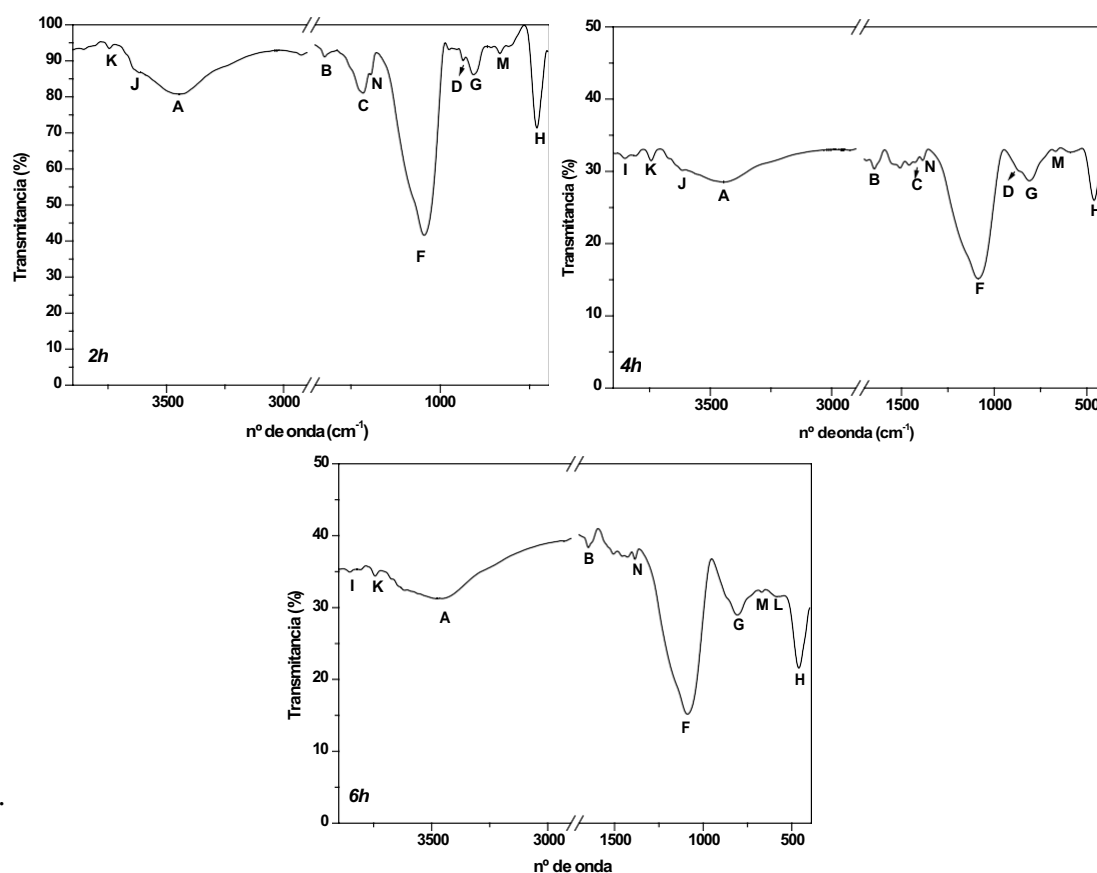


Fig. 4.2.7. Espectros FT-IR para los residuos FCCF/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a diferentes edades.

Las bandas localizadas a 3.400 cm^{-1} (A) y a 1.600 cm^{-1} (B) en ambas figuras se asignan a la tensión simétrica y asimétrica del grupo hidroxilo (O-H) correspondiente a la molécula de agua y a la vibración de deformación del enlace (H-O-H), respectivamente. En cuanto a la banda de absorción localizada a mayor longitud de onda alrededor de 3620 cm^{-1} (J), es asignada a los enlaces Si-OH de la Jenita (Yu y col. 1999), y la banda que se encuentra a 3745 cm^{-1} (K), son debidas a los silanoles libres en la superficie del gel (Martínez y col. 2002).

En algunos espectros de absorción (4h, 6h y 1d) aparece una banda débil (hombro) sobre 3650 cm^{-1} (I). Esta banda se atribuye al grupo hidroxilo de la portlandita (CH). La desaparición de esta banda de absorción a partir de los 7 días de reacción, puede ser debido a la completa reacción de la portlandita en presencia del catalizador FCCF y su transformación en productos de reacción.

Los carbonatos presentan una serie de bandas muy bien definidas que se aprecian al poner la muestra en contacto con la disolución saturada de cal. La de mayor intensidad, situada 1420 cm^{-1} (C), se debe a las vibraciones ν_3 del grupo carbonato, la banda situada a frecuencias menores (870 cm^{-1}) (D) es debida a las vibraciones ν_2 de deformación, y por último, una banda de absorción muy débil alrededor de 712 cm^{-1} (E), es debida a las vibraciones ν_4 del grupo carbonato (presente en algunas muestras). En este caso concreto, debido a la posición de estas bandas el carbonato identificado es calcita.

Todos los espectros presentan una banda intensa alrededor de 1082 cm^{-1} (F) debida a la vibración de tensión asimétrica del enlace Si-O de los tetraedros de silicio presentes en los aluminosilicatos amorfos. Alrededor de 800 cm^{-1} (G), está presente una banda debida a la vibración de flexión del enlace Si-O de los tetraedros SiO_4 . A un número de onda de 460 cm^{-1} (H) aparece, en todos los espectros, una banda intensa y aguda asociada a silicoaluminatos, la cual corresponde a la vibración de deformación de los enlaces TO_4 (T: Si, Al,...).

A 660 cm^{-1} (M) aparece una banda de pequeña intensidad asociada a la vibración de estiramiento del enlace Al-O en coordinación tetraédrica, la cual podría corresponder a

silicoaluminatos cálcicos de la serie hidrogarnet o estralingita (Frías y col. 2001), aunque no se ha identificado como compuesto cristalino por DRX.

La banda que aparece a un número de onda de 600 cm^{-1} (L) pertenece a la vibración de estiramiento del enlace O-Si-O del grupo SiO_4^{4-} , asociada al gel CSH tipo jenita (Hidalgo y col. 2007).

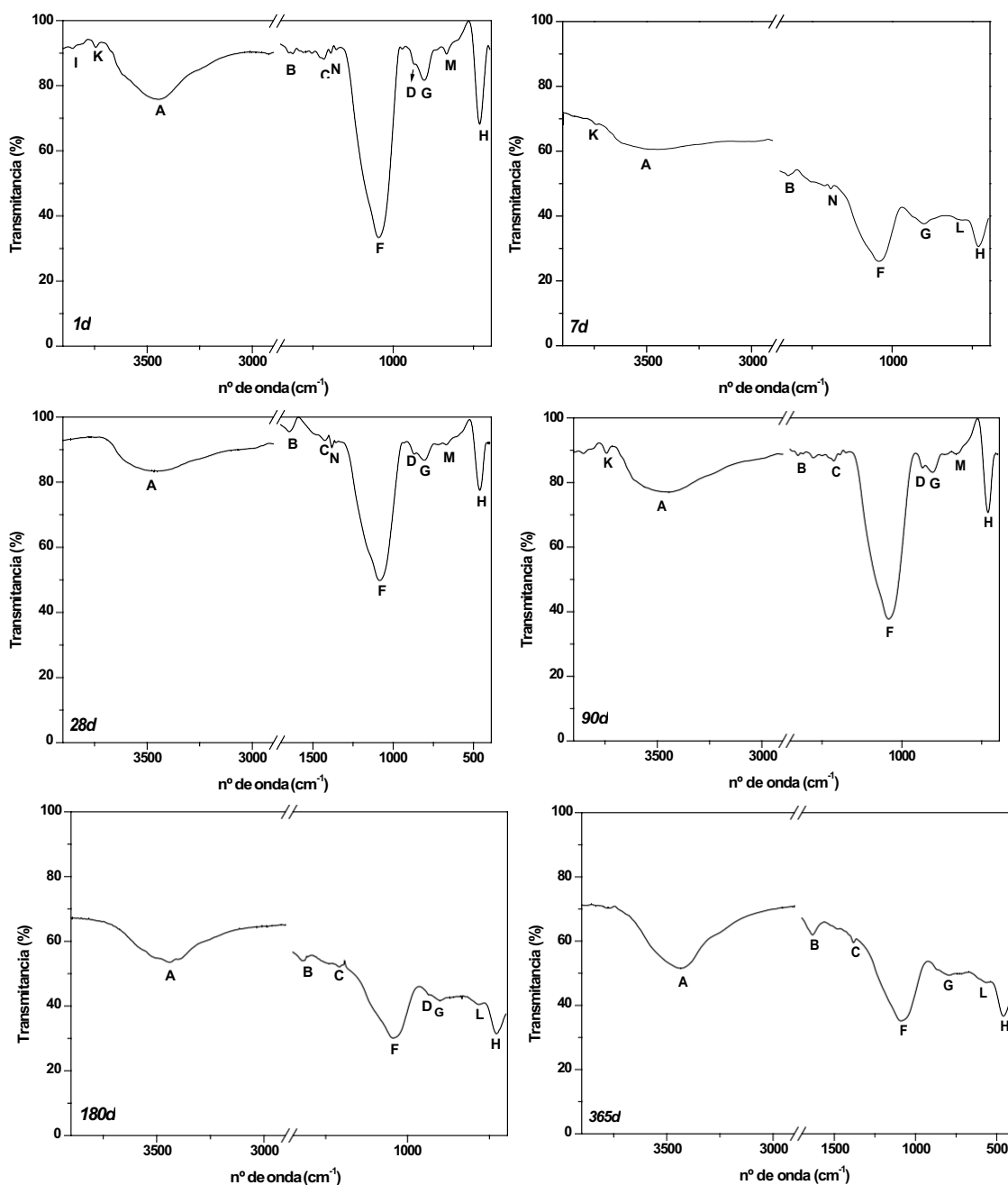


Fig. 4.2.8. Espectros FT-IR para los residuos de FCCF/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

4.2.1.5. Estudio morfológico de los productos de reacción por SEM/EDX.

El estudio morfológico de la reacción puzolánica FCCF/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se ha llevado a cabo mediante SEM/EDX.

Las figuras 4.2.9 y 4.2.10 muestran las micrografías y los microanálisis de los residuos hasta 180 días de reacción.

A edades cortas (≤ 1 día), las micrografías mostraron distintas esferas de catalizador FCCF con diferente grado de reacción, ya que los microanálisis realizados en el interior de las mismas revelaron significativas cantidades de calcio además de silicio y aluminio pertenecientes a la composición inicial del catalizador. Así mismo a 1 día, se observaron productos de reacción. Los microanálisis realizados sobre la superficie de los mismos revelaron la presencia de Al, Si y Ca, debido a la formación de silicoaluminatos cálcicos hidratados (SCAH) como producto de reacción; además de pequeñas trazas de S (que posiblemente pertenezcan a la composición inicial del catalizador).

En las micrografías realizadas a los 7 y 28 días, se observó que los productos de hidratación en el sistema FCCF/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ comenzaron a formarse en la superficie del catalizador. La morfología de estos hidratos pudo verse con mayor claridad a partir de los 90 días y a 180 días donde destacó la formación de cristales hexagonales de un tamaño aproximado de 10 μm de diámetro. Productos similares fueron encontrados por Payá y col. (2003), en un estudio previo en sistemas catalizador/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mostrando productos de reacción con una morfología con forma de cristales hexagonales, parecida a la mostrada en el presente estudio; y de cuyos microanálisis se dedujo que se podría tratar de gelenita hidratada (C_2ASH_8) (silicoaluminato cálcico hidratado).

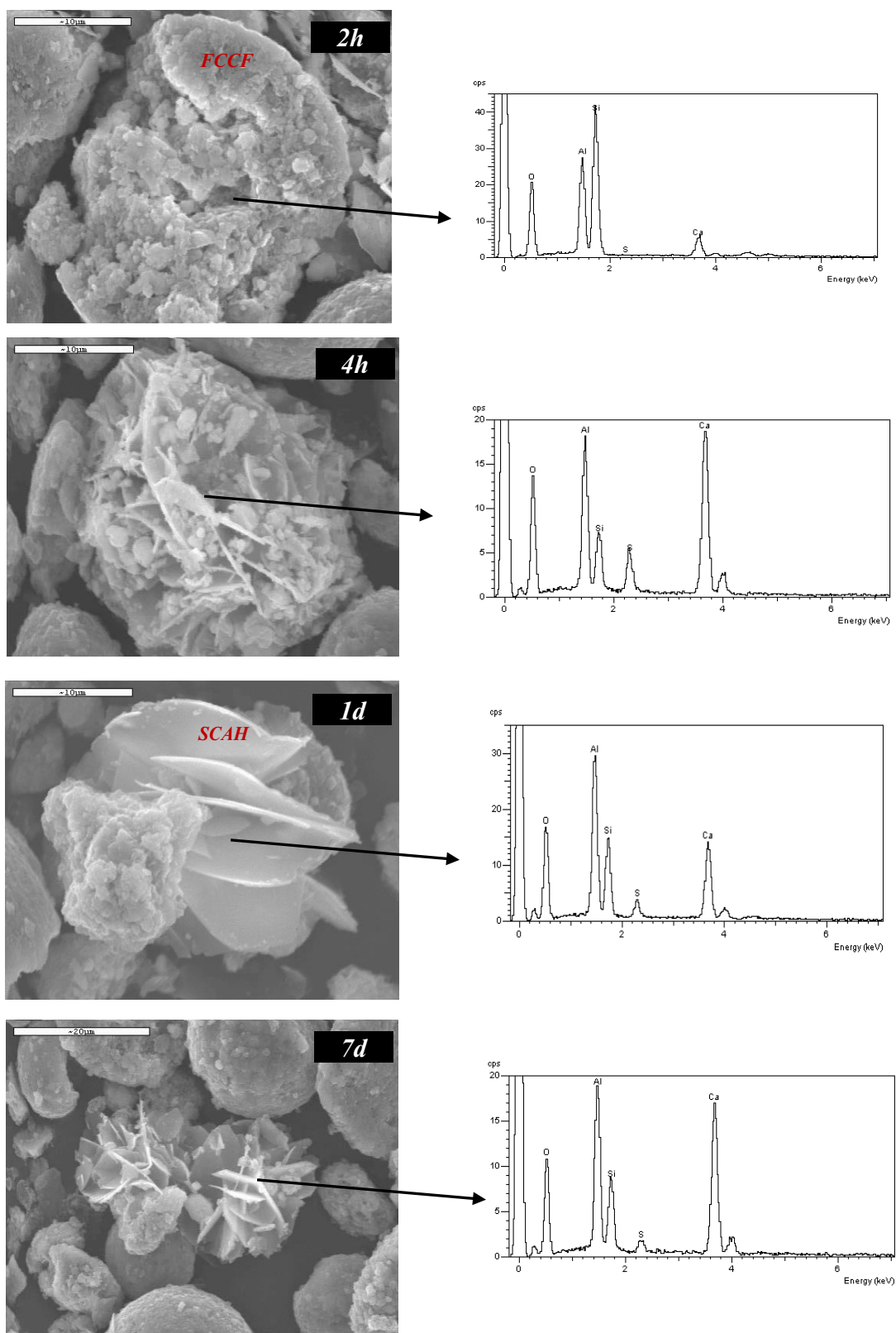


Fig. 4.2.9. Micrografías y microanálisis a distintas edades de reacción.

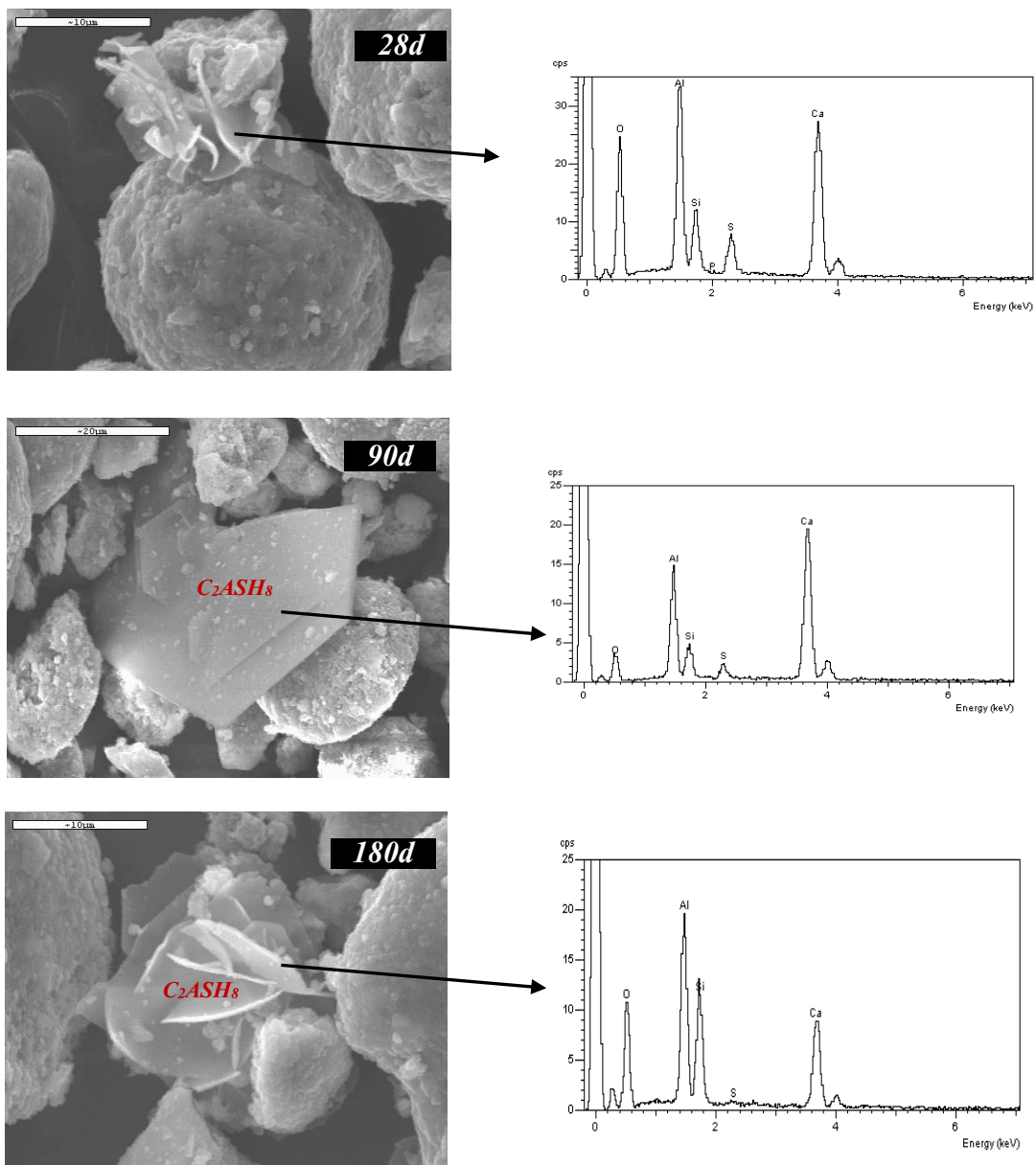


Fig. 4.2.10. Micrografías a distintas edades de reacción

4.2.1.6. Conclusiones parciales.

- ✓ Dado el alto contenido amorfo de los espectros de DRX obtenidos de los residuos de DSC, no se pudieron apreciar los picos correspondientes a ningún producto cristalino de reacción.
- ✓ Tras el análisis por ATD/TG y FT-IR, se pudo confirmar la presencia de fases de silicoaluminatos cálcicos hidratados diferentes al gel CSH.
- ✓ En las micrografías realizadas sobre los residuos se evidenció la presencia de cristales hexagonales con alto contenido de calcio y silicio, lo que confirmaría la presencia de gehlenita hidratada o strälingita (C_2ASH_8).

BIBLIOGRAFÍA

- Cabrera J.**, Frías M. "Mechanism of hydration of the metakaolin-lime-water system. Cement and Concrete Research. 31(2001) 177-182.
- Hidalgo A.**, Petit S., Domingo C., Alonso C., Andrade. C, "Microstructural characterization of leaching effects in cement pastes due to neutralization of their alkaline nature. Part I: Portland cement pastes. Cement and Concrete Research. 37
- Martínez J.R.** "Mapeo estructural del sílica xerogel utilizando espectroscopia infrarroja". Rev. Mex. Física. 48 (2) (2002) 142-149.
- Paceweska B.**, Wilinska I., Bukuwska M., Nocun-Wczelik W. "Effect of waste aluminosilicate material on cement hydration and properties of cement mortars" Cement and Concrete Research. 32 (2002) 1823-1830.
- Payá J.**, Monzó J., Borrachero M.V., Velázquez S., Bonilla M. "Determination of the pozzolanic activity of fluid cracking residue, Thermogravimetric analysis studies on FC3R-lime pastes". Cement and Concrete Research. 33 (2003) 1085-1091.
- Saikia N.J.**, Sengupta P., Gogoi P.K., Borthakur P.C. "Hydration behaviour of lime-co-calcined kaolin-petroleum effluent treatment plant sludge". Cement and Concrete Research. 32 (2002) 297-302.
- Serry M.A.**, Taha A.S., El-Hemaly S.A.S., El-Didamony H. "Metakaolin-Lime hydration products". Thermochemica Acta. 79 (1984) 103-110.
- Taylor H.F.W.** "Cement Chemistry" 2nd edition. Thomas Telford (1997).
- Yu P.**, Kirkpatrick R.J., Poe B., McMillan P.F. "Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, Far-, Infrared Spectroscopy". X. Cong. Journal of America Ceramic Society, 82 (1999).
- Yun-Sheng T.**, Chen-Lin H., Kung-Chung H. "The pozzolanic activity of calcined waste FCC catalyst and its effect on the compressive strength of cementitious material". Cement and Concrete Composites. Vol.35 (2005) 782-787.

4.2.2. ESTUDIO EN EL SISTEMA FCCF/CEMENTO

La pasta de cemento es el resultado de la reacción de hidratación entre el agua y el cemento Pórtland. Desde el momento del contacto del cemento con el agua se desarrollan las sucesivas reacciones de hidratación, cuyo resultado da lugar al desarrollo de microestructuras, las cuales experimentan cambios continuos a medida que transcurre el tiempo de hidratación. Estos cambios microestructurales son cada vez más lentos, y cabe destacar, que en la mayoría de los sistemas cementicios, los procesos de hidratación rara vez se completan.

La pasta de cemento a lo largo de su tiempo de hidratación genera una sucesión de microestructuras causadas por la variación de sus elementos microestructurales, fases sólidas, poros y agua.

En este apartado se estudió la influencia de la adición del catalizador en pastas de cemento planteado desde los siguientes objetivos parciales:

- El estudio del desarrollo de los distintos productos de reacción que se forman a lo largo del tiempo de curado, por medio de DRX, ATD/TG, FT-IR, y SEM.
- Evaluación de la actividad puzolánica en este sistema, mediante la evaluación y cuantificación de los contenidos de portlandita.
- Estudio de estas pastas desde el punto de vista técnico, a través de la evolución de las resistencias mecánicas, así como la evolución de la porosidad a lo largo del proceso de hidratación.

Para alcanzar los objetivos descritos, se prepararon distintas pastas de cemento: 100% de cemento patrón (CP), utilizado como referencia, y sustituciones de 10% y 20% de cemento por FCCF. Se fabricaron probetas prismáticas 1x1x 6 cm (Fig. 4.2.11), según la metodología de Koch-Steinegger (Koch y col. 1960), con una relación agua/cemento de 0,5, curadas a las edades de 2, 28, 90, y 365 días a 100% HR.

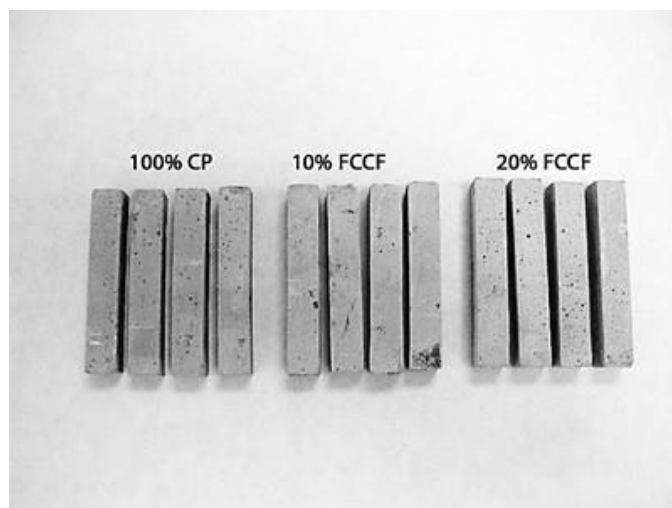


Fig. 4.2.11. Probetas de pasta de cemento.

La reacción de hidratación de las pastas de cemento dieron lugar a diferentes fases sólidas: silicatos cálcicos hidratados (gel CSH), hidróxido cálcico (portlandita), aluminatos cálcicos hidratados, etringita, monosulfoaluminato hidratado y ocasionalmente, pequeñas cantidades de otras fases como etringita férrica o brucita dependiendo de la composición del cemento inicial.

Cuando un cemento con adiciones puzolánicas reacciona con agua, ocurren dos reacciones completamente diferentes: hidratación de los compuestos del clinker y reacción de los óxidos ácidos reactivos de la puzolana con la cal liberada por el cemento. Como consecuencia, la composición química de las pastas de cemento hidratado con adiciones puede ser diferente a la composición de las pastas de cemento Portland hidratado; tanto en contenido en hidróxido cálcico, como en la cantidad y composición total de las distintas fases mineralógicas.

4.2.2.1. Estudio de los compuestos de hidratación mediante DRX.

Los difractogramas de DRX de las pastas estudiadas (CP, 10% FCCF y 20% FCCF) hasta 365 días de hidratación se muestran en la Fig. 4.2.12.

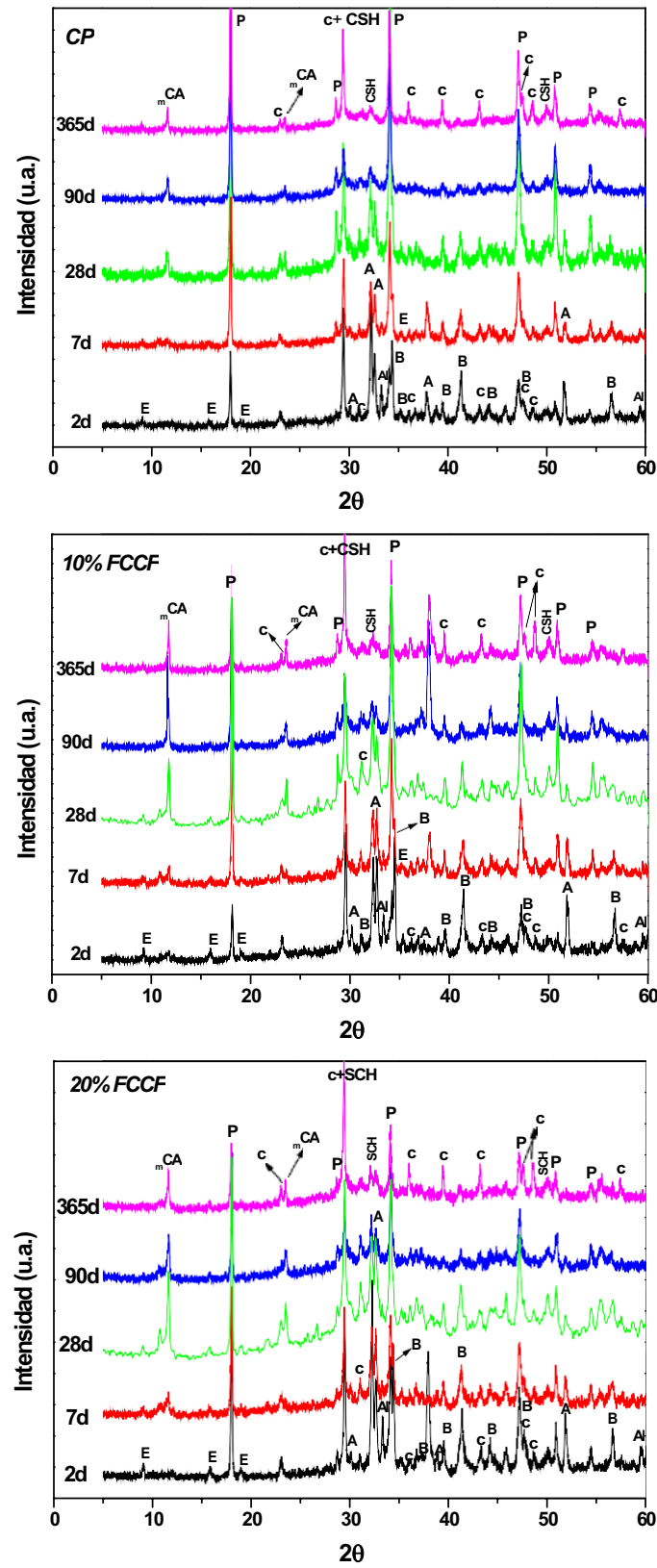


Fig. 4.2.12. Difractogramas de DRX de las diferentes pastas hasta 365 días.

Desde el punto de vista cualitativo, no hubo diferencias significativas entre ellos.

Los principales picos de difracción identificados en las pastas de cemento fueron:

- Portlandita (P) ($Ca(OH)_2$), producto de la hidratación del cemento, cuyos picos de reflexión se observaron a ángulos 2θ de $18'03^\circ$, $28'65^\circ$, $34'02^\circ$, $47'10^\circ$, $50'83^\circ$ y $54'37^\circ$.
- Calcita (c) ($CaCO_3$), aparece debido a la carbonatación de las pastas durante su hidratación, o por el contenido de filler calizo en el cemento de partida. Los principales picos de reflexión de la calcita aparecen a ángulos 2θ de $23'00^\circ$, $29'41^\circ$, $31'42^\circ$, $36'01^\circ$, $39'45^\circ$, $43'18^\circ$ y $48'54^\circ$.
- Monocarboaluminato tetracálcico (mCA) ($Ca_4Al_2O_3CO_3 \times 11H_2O$), el cual se forma por la reacción entre la calcita y las fases alumínicas del cemento. Sus principales picos de reflexión son a ángulos 2θ de $11'68^\circ$ y $23'51^\circ$.
- Etringita (E) ($Ca_6Al(SO_4)_3(H_2O)_{32}$), resultado de la reacción entre el aluminato tricálcico y el yeso del cemento, los picos principales de difracción aparecen a $9'13^\circ$, $15'8^\circ$ y $35'22^\circ$.

Y compuestos anhidros del cemento de partida tales como:

- Silicato tricálcico (C_3S) (A), cuyos picos de difracción se encuentran a $29'55^\circ$, $32'25^\circ$, $32'75^\circ$, $37'98^\circ$ y $51'99^\circ$.
- Silicato dicálcico (C_2S) (B), sus picos aparecen a $34'44^\circ$, $39'50^\circ$, $41'36^\circ$, $47'74^\circ$ y $56'54^\circ$.
- Aluminato tricálcico (C_3S) (Al), cuyos picos principales de difracción aparecen a $33'26^\circ$ y $59'58^\circ$.

Al estudiar la variación de la intensidad de los picos identificados a lo largo del tiempo de curado se observó que:

La intensidad de los picos de difracción tanto del C_3S como del C_2S disminuye con el tiempo de hidratación, aunque las velocidades de reacción son diferentes. Así por ejemplo, a la edad de 28 días, el C_3S y C_2S desaparecen para transformarse en geles CSH. Este mismo efecto se ha observado para los cementos con 10 y 20% de FCCF, pero las intensidades de los picos de estos silicatos anhidros son menores debido al efecto dilución en las pastas de los cementos mezcla.

Los picos correspondientes a la etringita (E) en las pastas de referencia (CP) desaparecen a partir de los 7 días de hidratación; mientras que en las pastas 10% FCCF y 20% FCCF se dejan de apreciar dichas reflexiones a los 28 días.

Los picos correspondientes al mono-carboaluminato (mCA) aparecen gradualmente con el tiempo de reacción. En la pasta de referencia (CP), el mCA aparece a los 28 días de curado, mientras que en las pastas elaboradas con 10 y 20% de FCCF, mCA aparece a los 2 días y 7 días de reacción, respectivamente. La aparición de mCA como producto de reacción en las pastas estudiadas, puede ser debido, como se comentó en anteriormente en el apartado 4.1, a la presencia de filler calizo en el cemento de partida que acelera el proceso de hidratación del cemento, principalmente del C_3A (Taylor, 1997).

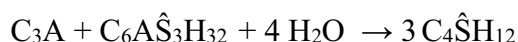
El efecto que produce la incorporación de calcita finamente molida es principalmente físico y su presencia incrementa el grado de hidratación de los principales componentes del clinker. El filler actúa como centros de nucleación para las fases hidratadas y genera la formación de carboaluminatos de calcio, como consecuencia de la reacción del $CaCO_3$ de la caliza con el C_3A del clinker Portland.

Por lo tanto, se puede decir que en aquellas pastas donde el cemento de partida contiene calcita o filler calizo, la transformación de etringita a monosulfato se retrasa, favoreciéndose la reacción de formación de monocarboaluminato. Este fenómeno ocurre porque algunos iones sulfatos se intercambian por iones carbonatos durante la reacción de hidratación del aluminato tricálcico (Vernet y col. 1992). Las reacciones que compiten son las siguientes:

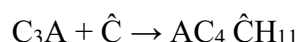
La formación de la etringita:



Y esta reacción en vez de seguir para formar el monosulfoaluminato:



Al haber mayor contenido en calcita la cantidad de C_3A disponible reacciona con ésta dando lugar al monocarboaluminato:



En cuanto a las pastas en las que se incorporó el catalizador FCCF, la formación del monocarboaluminato se vio acelerada, detectándose a una edad más temprana que para la pasta de referencia. Este hecho pudo ser debido, no sólo a que el catalizador actuó de manera que forme también nuevos centros de nucleación (como “filler” dando lugar a una aceleración de las velocidades de hidratación), sino además, que debido al esqueleto estructural del catalizador, posee un gran número de posiciones ácidas, lo que conlleva a una aceleración de las reacciones de hidratación en estos sistemas, tal y como afirman algunos autores (Payá y col. 1999).

4.2.2.2. Estudio de los compuestos de hidratación mediante TG/ATD

Las temperaturas de descomposición de las principales fases correspondientes a los procesos endotérmicos en el sistema FCCF/cemento se muestran en las tablas (4.2.1 – 4.2.3) y en la Fig. 4.2.13 se representan los termogramas obtenidos para las diferentes pastas analizadas (0, 10 y 20% de FCCF), a edades de 2, 7, 28, 90 y 365 días de hidratación.

Al observar la figura se puede destacar tres rangos de temperaturas:

1. En la zona comprendida entre 90 °C y 300 °C, se distinguen bandas endotérmicas (A, B y C) debidas a la deshidroxilación de las principales fases hidratadas formadas tanto de la reacción de hidratación del cemento como de la reacción puzolánica.
2. Entre 400 °C y 500 °C de temperatura, aparece una banda endotérmica muy aguda (D), la cual se debe a la deshidroxilación de la portlandita ($Ca(OH)_2$).
3. Finalmente, en la zona comprendida entre 500 °C a 700 °C, donde se identifica una banda endotérmica (E) debida a la descomposición de los carbonatos.

A la vista de los resultados se puede decir que cualitativamente no existieron diferencias significativas entre las pastas analizadas, mostrando todas ellas la misma evolución de las bandas presentes a lo largo del periodo de hidratación estudiado.

Desde el punto de vista científico, el intervalo 90 °C – 300 °C es el más importante, por ser el intervalo de descomposición de las principales fases hidratadas, describiéndose cinco efectos endotérmicos a continuación:

1. A 90 °C – 100 °C se puede atribuir a la etringita (A) permaneciendo a lo largo de todo el periodo estudiado, aunque en DRX esta fase va desapareciendo con el tiempo de hidratación de las pastas.
2. A una temperatura alrededor de 140 °C (B), los termogramas presentan una banda que corresponde a la deshidratación del gel CSH.
3. Alrededor de una temperatura de 250 °C, se observa la presencia de una banda endotérmica muy atenuada debido a la presencia de aluminatos cálcicos hidratados en sus fases hexagonales metaestables (C_2AH_x – C_4AH_y) (Ramachandran, 1988), no identificadas en DRX, solapada con la banda correspondiente a la descomposición del monocarboaluminato.
4. La banda endotérmica que aparece a una temperatura alrededor de 450 °C (D) se atribuye a la descomposición del CH, producida por la hidratación de los silicatos presentes en las muestras (Oriol y col. 1995, Bensted, 1974).
5. Finalmente, a 700 °C, la banda endotérmica que presenta los termogramas (E) corresponden a la descomposición del carbonato cálcico, debido a la pérdida del CO_2 .

Tabla 4.2.1. Posición de las bandas (°C) en los termogramas para las pastas de cemento.

Tiempo de curado (días)	2	7	28	90	365
A	97	96	95	98	100
B	140	142	148	156	156
C	242	251	253	253	274
D	450	452	453	452	456
E	719	711	715	708	723

Tabla 4.2.2. Posición de las bandas (°C) en los termogramas para las pastas 10% FCCF.

Tiempo de curado (días)	2	7	28	90	365
A	97	95	118	118	100
B	140	146	152	156	157
C	245	251	254	262	260
D	447	449	452	448	448
E	714	708	712	705	703

Tabla 4.2.3. Posición de las bandas (°C) en los termogramas para las pastas 20% FCCF.

Tiempo de curado (días)	2	7	28	90	365
A	86	86	88	92	100
B	139	145	152	156	157
C	246	253	251	251	258
D	460	465	462	458	466
E	727	725	716	727	715

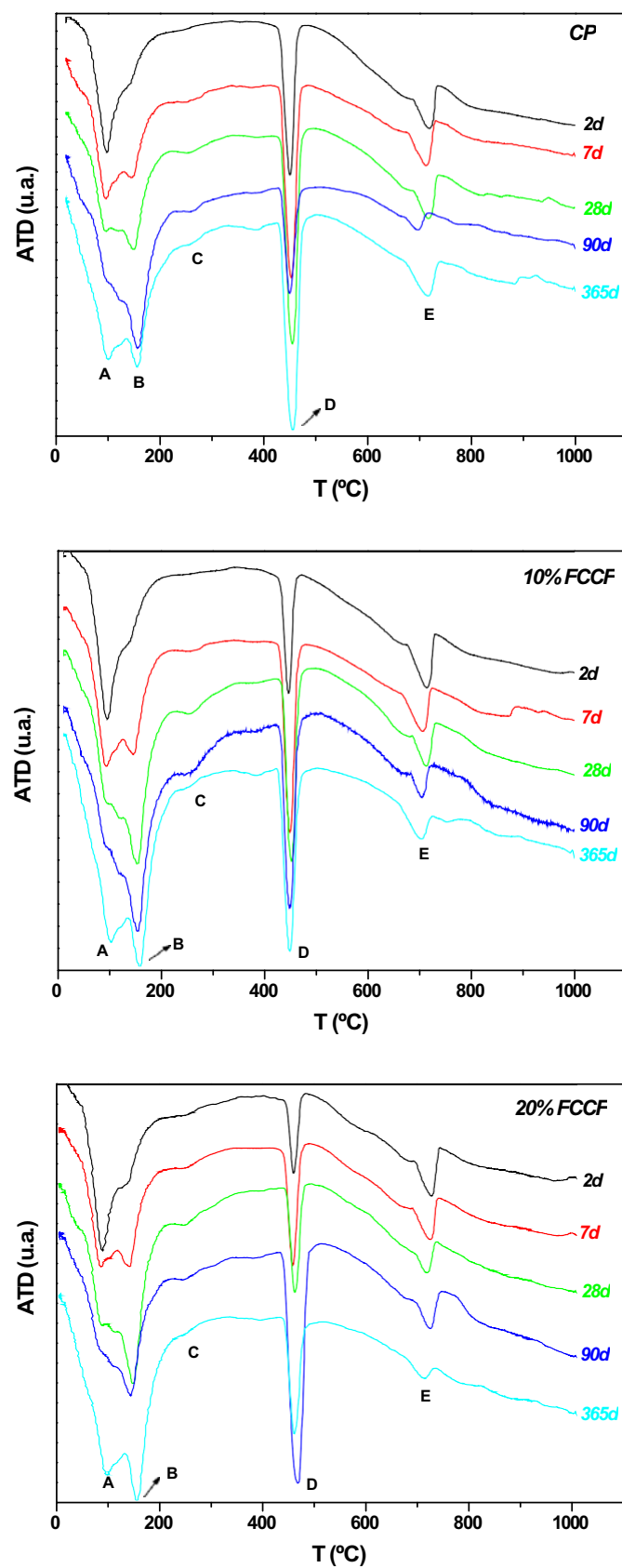


Fig. 4.2.13. Termogramas de las pastas a distintas edades de hidratación.

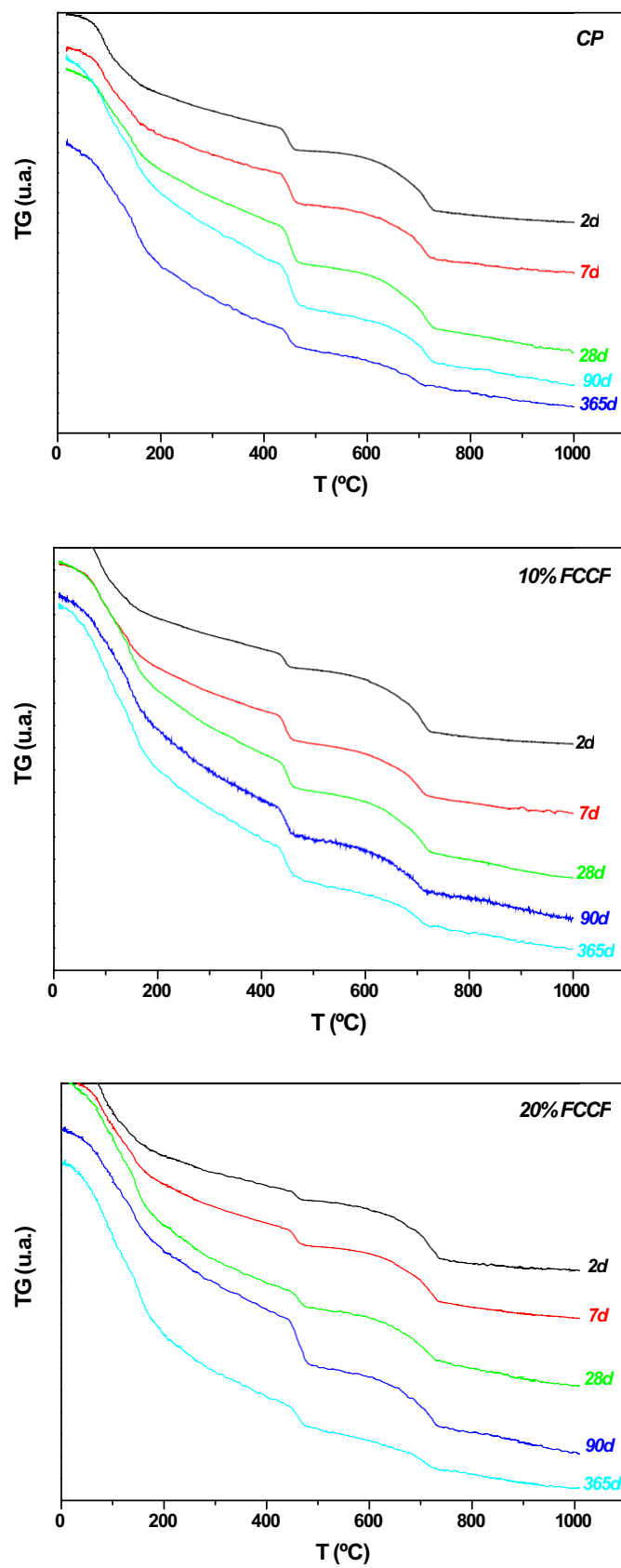


Fig. 4.2.14. Curvas TG para CP, 10% FCCF y 20% FCCF a distintas edades de hidratación.

Determinación del grado de hidratación de las pastas endurecidas.

Las pastas de cemento están formadas por fases hidratadas, principalmente por geles CSH, pobremente cristalizado y poroso, y partículas de cemento anhidro. El agua en la pasta saturada se encuentra en tres estados: 1) químicamente combinada, 2) adsorbida en las superficies del gel, y 3) en el espacio externo a la atracción de las fuerzas superficiales. Aunque el agua puede clasificarse de esta manera, no es fácil determinar la cantidad agua presente en cada estado.

Mediante el análisis termogravimétrico es posible el cálculo del agua no-evaporada (ANE) y el grado de hidratación de las pastas estudiadas. Se puede definir el agua no evaporada de una pasta de cemento como el agua total que reacciona con el cemento, convirtiéndose en agua químicamente unida por fuertes enlaces químicos en los productos de hidratación. Este agua forma parte de estos materiales y se le considera como parte de la materia sólida de la pasta de cemento.

El método empleado para el cálculo del ANE consiste principalmente en el calentamiento controlado de la muestra hasta que ésta pierda toda su agua. Este calentamiento se suele realizar desde una temperatura ambiente hasta 1000 °C, pero distintos autores han empleado diferentes rangos de temperatura y correcciones. Así, se ha considerado el rango de temperaturas entre 105 °C a 900 °C (Fajun y col. 1985, Older y col. 1995) de 20 °C a 1000 °C (Ftikos y col.1990) y de 50 °C a 950 °C donde además se realizaron correcciones debidas a la pérdida de peso correspondiente al CaCO_3 (El Didamony y col. 1996)

Otros autores (Hill y col. 1996, Soria 1983) seleccionaron la pérdida de peso a una temperatura inferior a 400 °C para calcular el agua combinada de los silicatos, aluminatos y sulfo y carboaluminatos cálcicos hidratados. En nuestro estudio, el rango de temperatura elegido fue entre 90 °C y 400 °C para evitar las conversiones de portlandita y carbonato. De este modo, se obtuvo el agua combinada de las fases cálcicas hidratadas principales de los cementos con el tiempo de curado.

El grado de hidratación de una muestra (%H) puede ser calculada a través de la siguiente ecuación [Ec.1]:

$$H = \frac{a}{b} \times 100 \quad [\text{Ec.1}]$$

Donde a es el valor del ANE a un tiempo dado y b valor del ANE de la pasta totalmente hidratada.

En el presente estudio se consideró la pasta de cemento hidratada, la curada durante 12 meses a 20 °C y a una humedad relativa del 100% (ya que a partir de aquí la reacción de hidratación es muy lenta). El valor de ANE para la pasta de cemento totalmente hidratada fue del 13,20 %.

En las Tablas 4.2.4 – 4.2.6 se presentan los valores obtenidos tanto del ANE como del grado de hidratación (H) para las pastas CP, 10% FCCF y 20% FCCF, a distintas edades de curado y cuya representación gráfica corresponde con la figura 4.2.15.

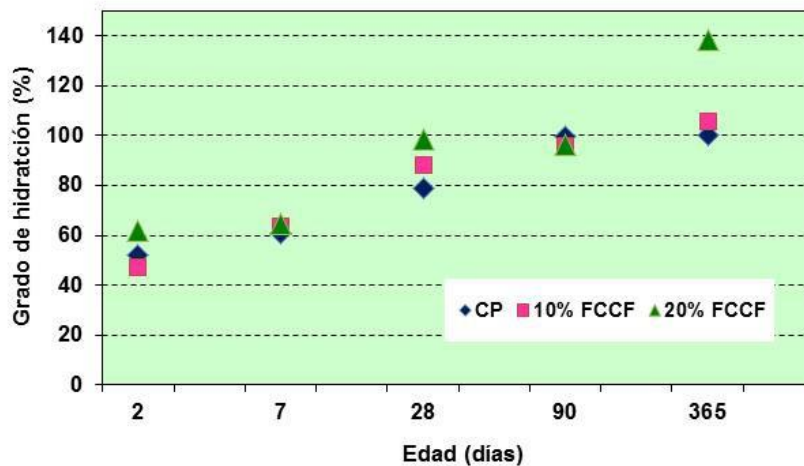


Fig. 4.2.15. Grado de hidratación para las pastas a distintas edades de curado.

Tabla 4.2.4. Agua no evaporada (ANE) y grado de hidratación (H) de las pastas de CP.

Edad (días)	ANE (%)	H (%)
2	6,88	52,12
7	8,07	61,14
28	10,41	78,86
90	13,19	99,92
365	13,20	100*

**Pasta totalmente hidratada.*

Tabla 4.2.5. Agua no evaporada (ANE) y grado de hidratación (H) de las pastas de 10% FCCF.

Edad (días)	ANE (%)	H (%)
2	6,23	47,20
7	8,43	63,86
28	11,61	87,95
90	12,69	96,14
365	13,98	105,91

Tabla 4.2.6. Agua no evaporada (ANE) y grado de hidratación (H) de las pastas de 20% FCCF.

Edad (días)	ANE (%)	H (%)
2	8,15	61,74
7	8,53	64,62
28	13,04	98,79
90	12,75	96,59
365	18,30	138,64

El grado de hidratación de una pasta de cemento es proporcional a la extensión de la reacción de hidratación de las mismas, dependiendo directamente de la cantidad y velocidad de formación de los productos hidratados.

De los resultados obtenidos en el grado de hidratación de las pastas, se pudo deducir que, a los 2 días de hidratación, las pastas 20% FCCF presentaron un grado de hidratación (61,74%) superior a las pastas de referencia (52,12%) y las pastas 10% FCCF de un 47,20%. De éstos resultados se concluye que, a primeras edades las pastas con 20% de sustitución de FCCF mostraron mayor cantidad de fases hidratadas, provocado por la estructura zeolítica del catalizador, lo que hace que exista un mayor número de centros de nucleación, y por lo tanto, una mayor extensión de la reacción de hidratación y mayor número de fases hidratadas.

A los 7 días de curado, todas las pastas exhibieron similares grados de hidratación. A la edad de 28 días, cuando empieza a desarrollarse la reacción puzolánica, las pastas con un 10% FCCF y un 20% FCCF mostraron un incremento en el grado de hidratación del 9,09% y 19,93% respectivamente con respecto a la pasta de referencia (100% CP); manteniéndose muy similares a 90 días de reacción.

A 365 días, la pasta con una adición de un 20% FCCF, experimentó un importante aumento en el grado de hidratación (138,64%), valor muy superior a las pastas con un 10% FCCF (105,91%) y a las pastas de referencia CP (100%).

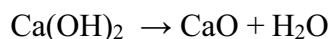
Evaluación de la actividad puzolánica mediante análisis termogravimétrico.

Con el fin de evaluar la actividad puzolánica del catalizador en el sistema FCCF/cemento, se realizó un estudio del contenido de portlandita fijada en las pastas endurecidas a través de los termogramas obtenidos a distintas edades.

La determinación de la cantidad de CH presente en una pasta de cemento hidratada se realiza a través del cálculo de la pérdida de peso en el rango de temperaturas entre

400 °C -500 °C, aproximadamente. Este intervalo puede variar dependiendo de la cantidad y del grado de cristalinidad de CH, por lo que se debe determinar para cada muestra exactamente el rango de temperaturas en el que se produce la deshidroxilación.

La reacción que se produce en el rango de temperatura mencionado es la deshidroxilación del CH:



El valor del % de Ca(OH)_2 se puede calcular por estequiometria a partir de la siguiente ecuación [Ec. 2]:

$$\% \text{ Ca(OH)}_2 = \text{Mm}_{\text{Ca(OH)}_2} / \text{Mm}_{\text{H}_2\text{O}} * a \quad [\text{Ec. 2}]$$

a: masa perdida (%) debido a la deshidroxilación de CH

Mm_{Ca(OH)₂}: Peso molecular de la portlandita

Mm_{H₂O}: Peso molecular del agua

Las Tablas 4.2.7 – 4.2.9 recogen los resultados obtenidos de los porcentajes de pérdida de masa correspondiente a la portlandita hasta 365 días de curado para el CP, 10% FCCF y 20% FCCF, obtenidos a través de las curvas de TG representadas en la Fig. 4.2.14.

Tabla 4.2.7. Pérdida de masa de CH de las pastas de CP a lo largo del tiempo de curado.

Edad (días)	T (°C)	% pérdida	mg pérdida	% Ca(OH) ₂
2	423-469	2,23	0,59	9,16
7	421-488	3,12	0,79	12,82
28	420-481	3,98	1,01	16,39
90	422-501	4,68	1,14	19,23
365	428-518	4,99	1,24	20,53

Tabla 4.2.8. Pérdida de masa de CH de las pastas de 10% FCCF a lo largo del tiempo de curado.

Edad (días)	T (°C)	% pérdida	mg pérdida	% Ca(OH) ₂
2	423-480	1,44	0,39	5,92
7	428-484	2,49	0,63	10,24
28	428-489	2,79	0,69	11,46
90	420-478	2,98	0,73	12,28
365	417-475	3,25	0,79	13,35

Tabla 4.2.9. Pérdida de masa de CH de las pastas de 20% FCCF a lo largo del tiempo de curado.

Edad (días)	T (°C)	% pérdida	mg pérdida	% Ca(OH) ₂
2	448-478	0,81	0,22	3,33
7	428-468	1,49	0,39	6,11
28	424-484	1,77	0,43	7,26
90	430-490	2,38	0,56	9,81
365	410-476	2,52	0,59	10,36

La estimación del porcentaje del contenido de portlandita en las muestras se realizó a través del análisis termogravimétrico y con la ecuación anteriormente expuesta.

Como se puede observar en la Fig.4.2.16, el contenido de portlandita en cada cemento aumentó con el tiempo de hidratación. Sin embargo, debido a la reacción puzolánica, cuanto mayor fue la sustitución de cemento por catalizador a una edad determinada, el porcentaje de portlandita presente fue menor en comparación con la pasta de referencia (CP).

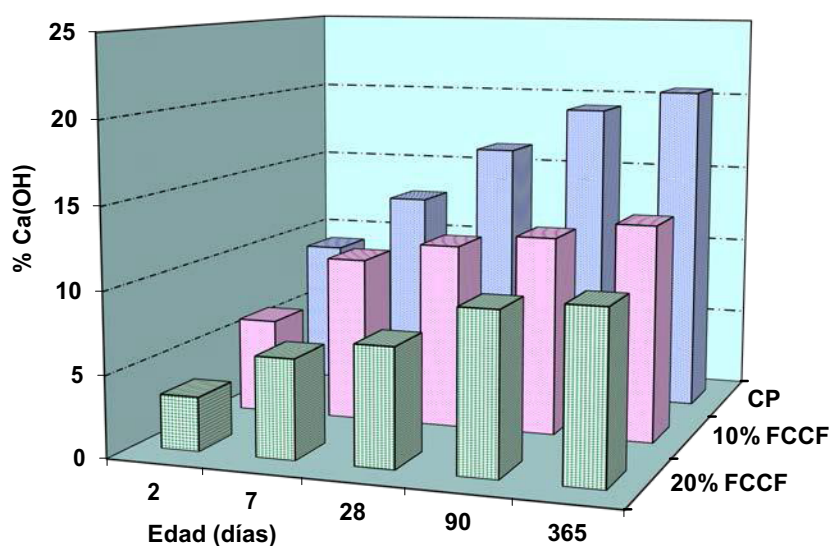


Fig. 4.2.16. Porcentaje de portlandita presente en los cementos a lo largo del tiempo de hidratación.

Esta disminución observada del contenido de portlandita en las muestras de cemento con adición del catalizador pudo ser debida, como han señalado otros autores (Pacewska y col. 2000), a la estructura del catalizador gastado, que tiene posiciones ácidas y es capaz de combinar eficazmente con los iones calcio. Este comportamiento es similar al de las puzolanas de naturaleza zeolítica, que consiste en la destrucción de la estructura zeolítica de la puzolana. En medio fuertemente alcalino, los componentes de la puzolana son hidrolizados con la transición de los iones Al y Si a la fase líquida para formar productos de hidratación tales como geles CSH y aluminatos cálcicos hidratados (Tixier y col. 1997, Singh y col. 1995, Vigil y col. 2009).

4.2.2.3. Estudio de los compuestos de hidratación mediante FT-IR.

Como técnica complementaria para la caracterización de los productos hidratados, se llevó a cabo el estudio de las pastas mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.

La Figura 4.2.17 muestra los espectros FT-IR de las pastas CP, 10% FCCF y 20% FCCF a diferentes tiempos de curado (2, 7, 28, 90 y 365 días) y, en la Tabla 4.2.10, se exponen los números de onda (cm^{-1}) de las diferentes bandas de absorción de las fases presentes.

En el intervalo de frecuencias ($4000\text{-}300\text{ cm}^{-1}$) se identificaron las siguientes vibraciones:

En todos los cementos se detectó la banda de absorción de la portlandita situada en torno a 3643 cm^{-1} (A) (Vázquez, 1976), la cual empieza a ser visible a partir de los dos días de curado, sin presentar ningún desplazamiento en su posición.

La banda situada a un número de onda de 3430 cm^{-1} (B) se debe a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica de los grupos hidroxilo del agua (O-H), junto a la de deformación a 1630 cm^{-1} (C), y a diferentes productos de hidratación, como por ejemplo, a geles CSH.

Cabe destacar, como diferencia significativa entre las pastas fabricadas con FCCF y la pasta CP, que en la banda de a 3643 cm^{-1} , a partir de los 7 días de hidratación, apareció un pequeño hombro situado a mayor frecuencia, 3675 cm^{-1} (J), posiblemente, en nuestro caso correspondería al monocarboaluminato.

Las bandas a 1427 cm^{-1} (D), 861 cm^{-1} (G), y 708 cm^{-1} (H) corresponden a las tensiones y deformaciones del enlace C-O en el grupo carbonato (CO_3^{2-}).

Los geles CSH dan lugar a las absorciones que aparecen a números de onda de 975 cm^{-1} (F), 667 cm^{-1} (L), 513 cm^{-1} (N), 465 cm^{-1} (I), y se deben a las tensiones y deformaciones de los enlaces Si-O en los tetraedros de SiO_4 (Vázquez, 1976).

La banda que se presenta como un hombro de la banda del gel CSH a una frecuencia de 1112 cm^{-1} (E), es debida a vibración del enlace (S-O) de los sulfatos de la etringita, la cual desaparece con el tiempo de curado.

Las bandas a bajas frecuencias, a $300\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ se atribuyen a la vibración de los grupos AlO_6 y FeO_6 de la fase ferrítica del cemento. En nuestro caso, esta banda aparece a una frecuencia de 425 cm^{-1} (M), debida a la vibración del enlace Al-O del aluminio en el monocarboaluminato.

Tabla 4.2.10. Bandas de FT-IR para las pastas ensayadas.

Identificación	N° de onda (cm^{-1})		
	CP	10% FCCF	20% FCCF
A	3643	3647	3643
B	3433	3425	3433
C	1630	1646	1638
D	1427	1420	1420
E	1112	1117	1117
F	975	975	975
G	861	870	870
H	716	708	708
I	465	460	457
M	425	425	417
L	667	669	665
N	513	522	522
J	*	3675	3675

*Bandas no detectadas.

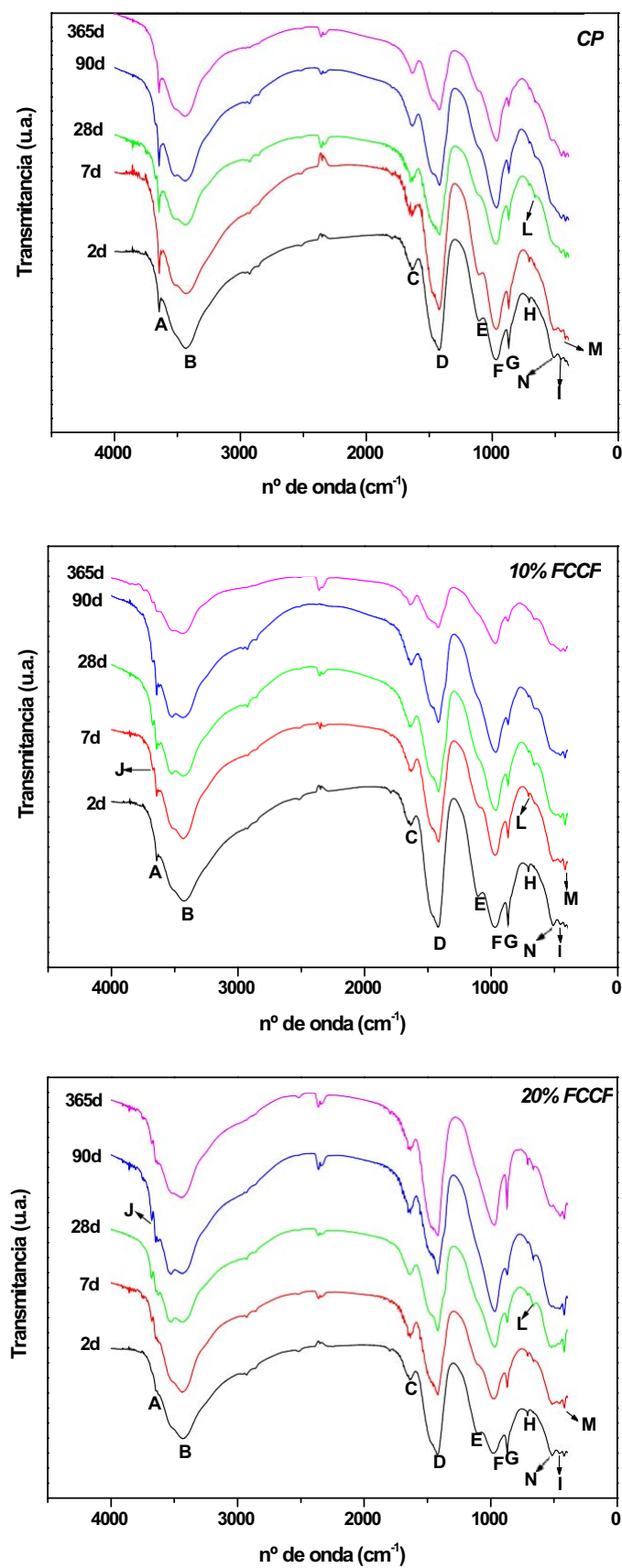


Fig. 4.2.17. Espectros FT-IR de las pastas

4.2.2.4. Estudio de los compuestos de hidratación mediante SEM/EDX.

Mediante estas técnicas se pudo conocer la morfología, textura y composición química de las pastas de cemento analizadas. Las formas de estos compuestos y los modos por los que se originan y evolucionan hacia su estado final, determinan la naturaleza y características de la pasta de cemento.

El estudio microestructural se realizó sobre las pastas de CP, 10% FCCF y 20% FCCF a 7 y 365 días de curado. Las micrografías obtenidas de los distintos productos de hidratación se muestran en las Figs. 4.2.18 a 4.2.22.

En relación a la microestructura de las pastas estudiadas, se puede decir, en general que, el grado de densificación fue mayor con la incorporación del catalizador y tiempo de curado con respecto a la pasta de referencia.

En cuanto a los productos de hidratación observados en la pasta de referencia CP, a los 7 días de curado, en las micrografías 1 y 2 se pudo ver la formación del gel CSH con dos tipos de morfologías (descritas por Diamond en 1976), en forma de panal (CSH tipo II) y de tipo acicular (CSH tipo I). Otra forma de clasificar los geles CSH (según Taylor (1997)), es mediante la relación CaO/SiO_2 , en ambos casos la relación obtenida era de 1,7 (CSH Tipo II).

Además del gel CSH, se observó la formación de portlandita (CH) (micrografía 3) en forma de estructura masiva laminada, silicoaluminatos cálcicos hidratados (SAC) (4) y partículas de C_2S anhidras (5), debido a su menor velocidad de reacción.

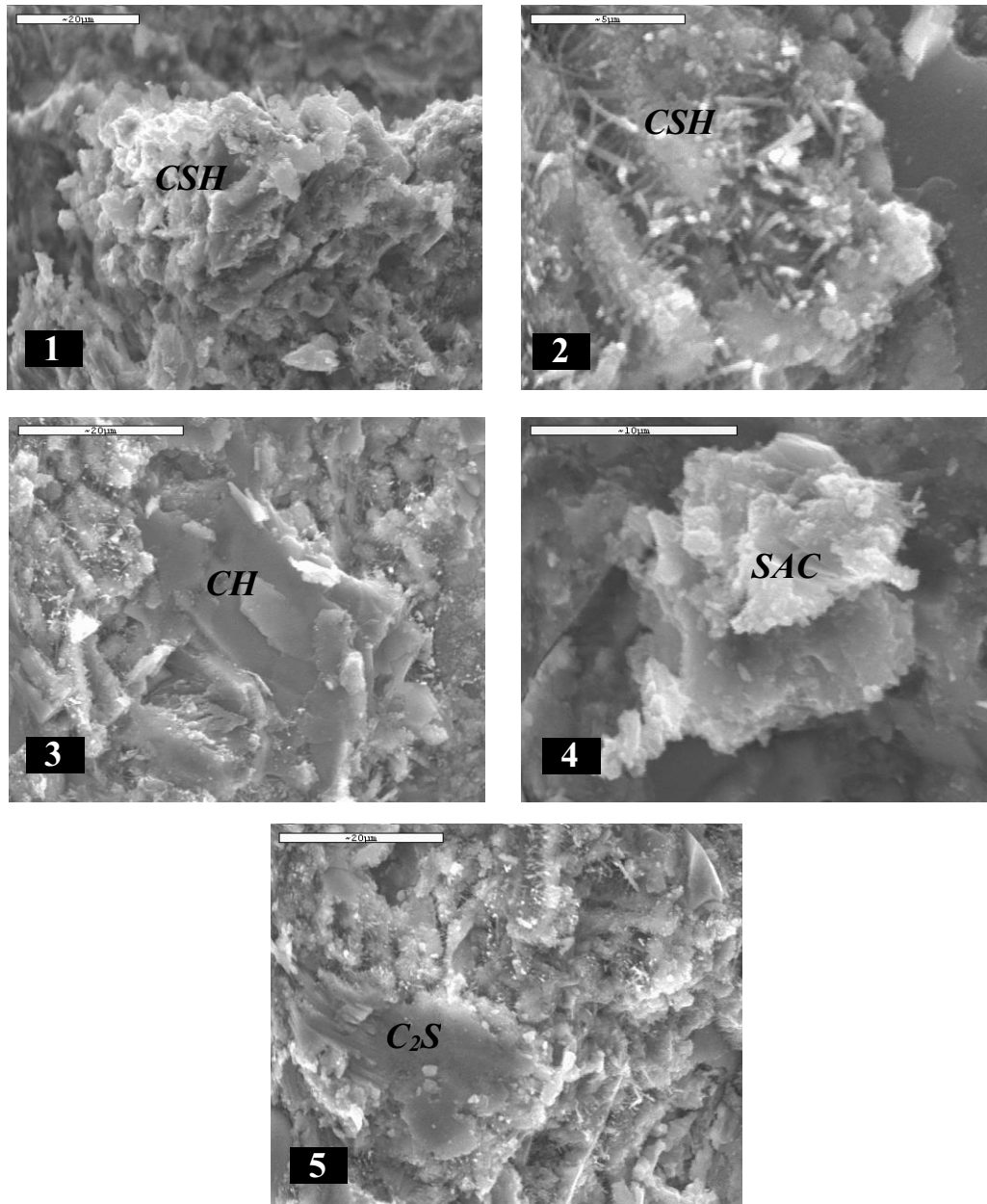


Fig. 4.2.18. Micrografías de los productos de reacción en la pasta CP, 7 días de curado.

Cuando se incorporó un 10% de catalizador, no se apreciaron diferencias significativas con respecto a la pasta de referencia. Se observó del mismo modo, la formación de gel CSH de forma acicular con una relación CaO/SiO_2 de 1,8 (Tipo II) (6), además de portlandita de forma laminada (7). Se identificaron partículas esféricas de catalizador FCCF sin reaccionar (8), en cuya superficie se formaron los productos de reacción. Y del mismo modo, se ha encontrado silicoaluminatos cálcicos (SAC) (9).

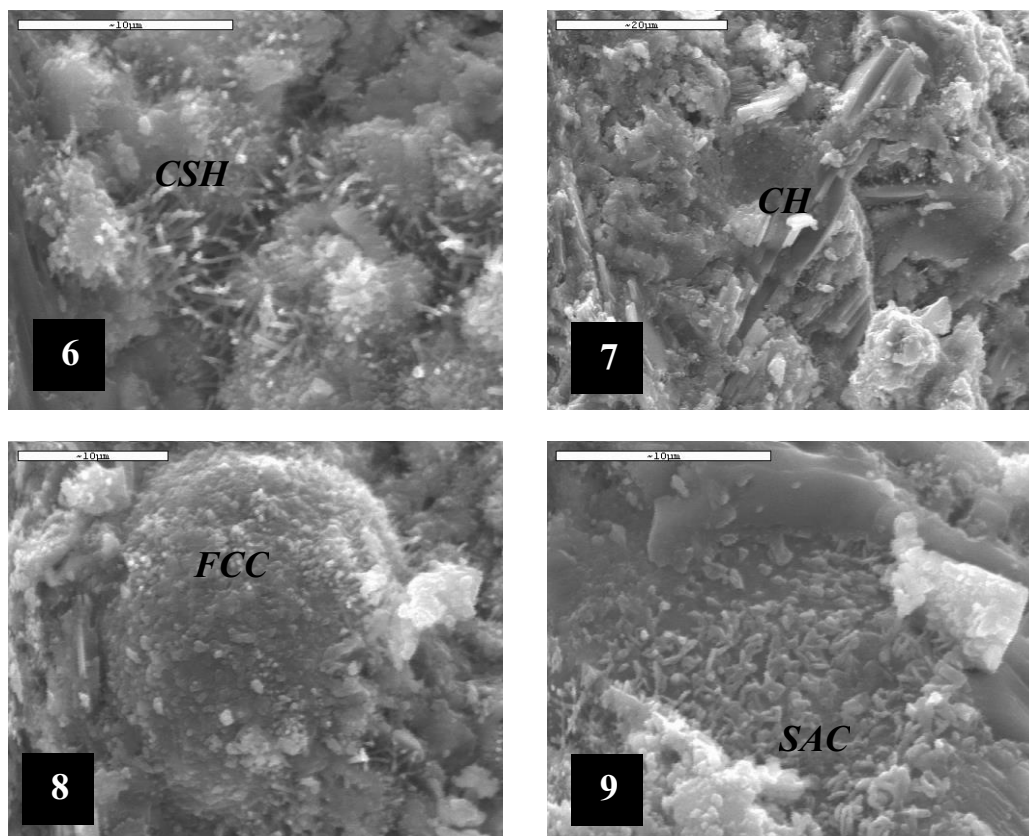


Fig. 4.2.19. Micrografías de los productos de reacción en la pasta 10% FCCF a 7 días.

La microestructura observada de las pastas con la incorporación de un 20% del catalizador (Fig. 4.2.20) puso de manifiesto matrices más densificadas y con mayores productos de reacción. También, como en el caso anterior, se siguió detectando la presencia de partículas de catalizador todavía sin reaccionar después de 7 días de reacción (10), y láminas de portlandita perfectamente formadas sobre la superficie del FCCF. Además, se apreciaron grandes cristales de calcita (11) formados en el interior de los huecos, y gel CSH (relación CaO/SiO_2 1,8, Tipo II) y silicoaluminatos cálcicos (12).

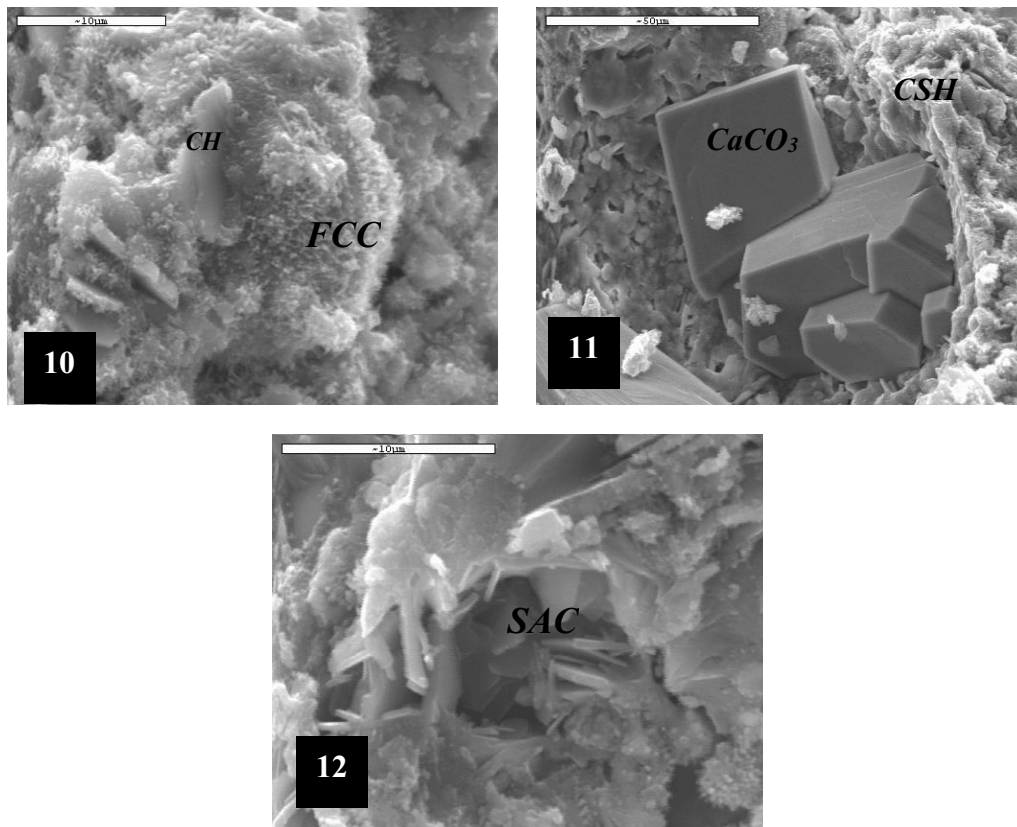


Fig. 4.2.20. Micrografías de los productos de reacción en la pasta 20% FCCF a 7 días.

Con el incremento del tiempo de hidratación (365 días), las pastas muestran aspectos más compactos y densificados.

En la pasta de referencia a 365 días, Fig.4.2.21 se observaron de nuevo cristales laminares de portlandita en mayores cantidades (13), portlandita con estructuras orientadas, rodeada de gel CSH Tipo II (CaO/SiO_2 1,8) (14), silicoaluminatos cálcicos (15), y aluminatos cálcicos (AC), con una relación Ca/Al de 2; por lo que podrían ser aluminatos cálcicos hexagonales del tipo C_2AH_x , lo cual confirma los resultados obtenidos por ATD.

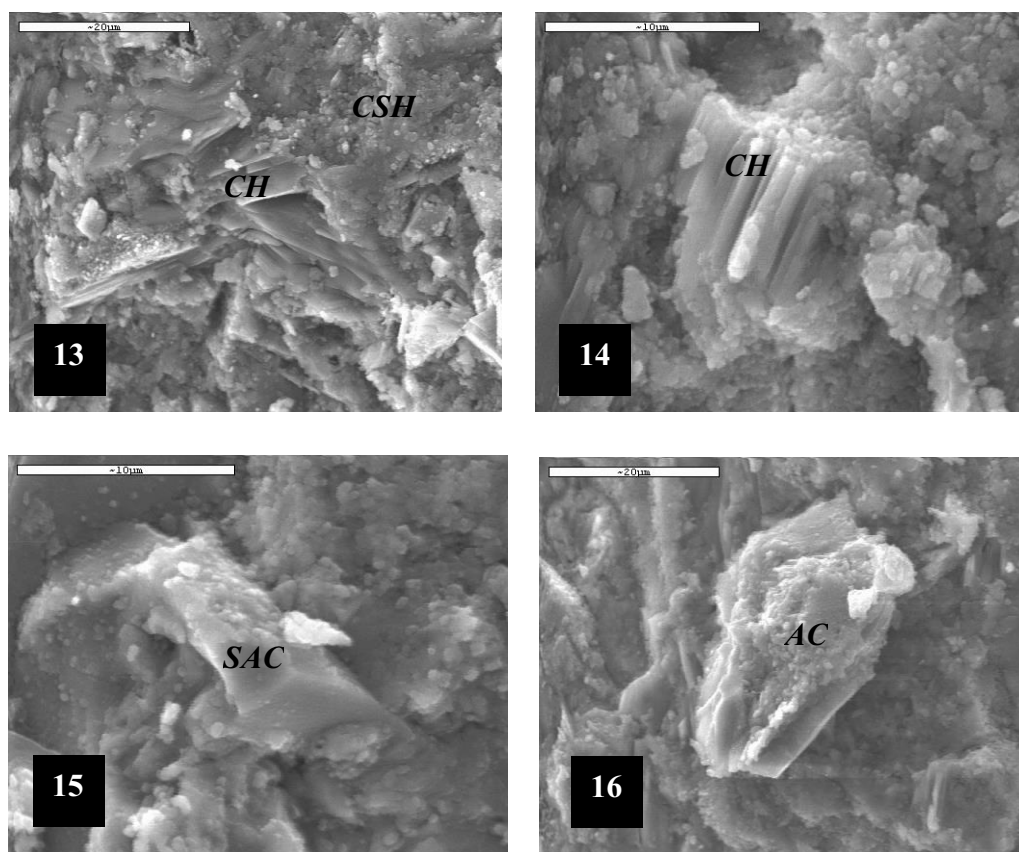


Fig. 4.2.21. Micrografías de los productos de reacción en la pasta de referencia a 365 días.

En las micrografías pertenecientes a las pastas 10% FCCF (Fig. 4.2.22), se detectaron láminas hexagonales de portlandita y silicoaluminatos cálcicos (SAC) como principales productos de reacción (17). Del mismo modo que en las pastas hidratadas a 7 días, se encontraron esferas del catalizador sin reaccionar (18). La proporción de portlandita en estas pastas es menor debido, por un lado, al consumo de la misma en la reacción puzolánica, y por otro lado, al efecto de dilución por parte del catalizador. Al igual que en las pastas de referencia, se apreciaron aluminatos cálcicos (19), que por los contenidos de Al y Ca del microanálisis EDX se podría decir que son aluminatos cálcicos hidratados en fase hexagonal.

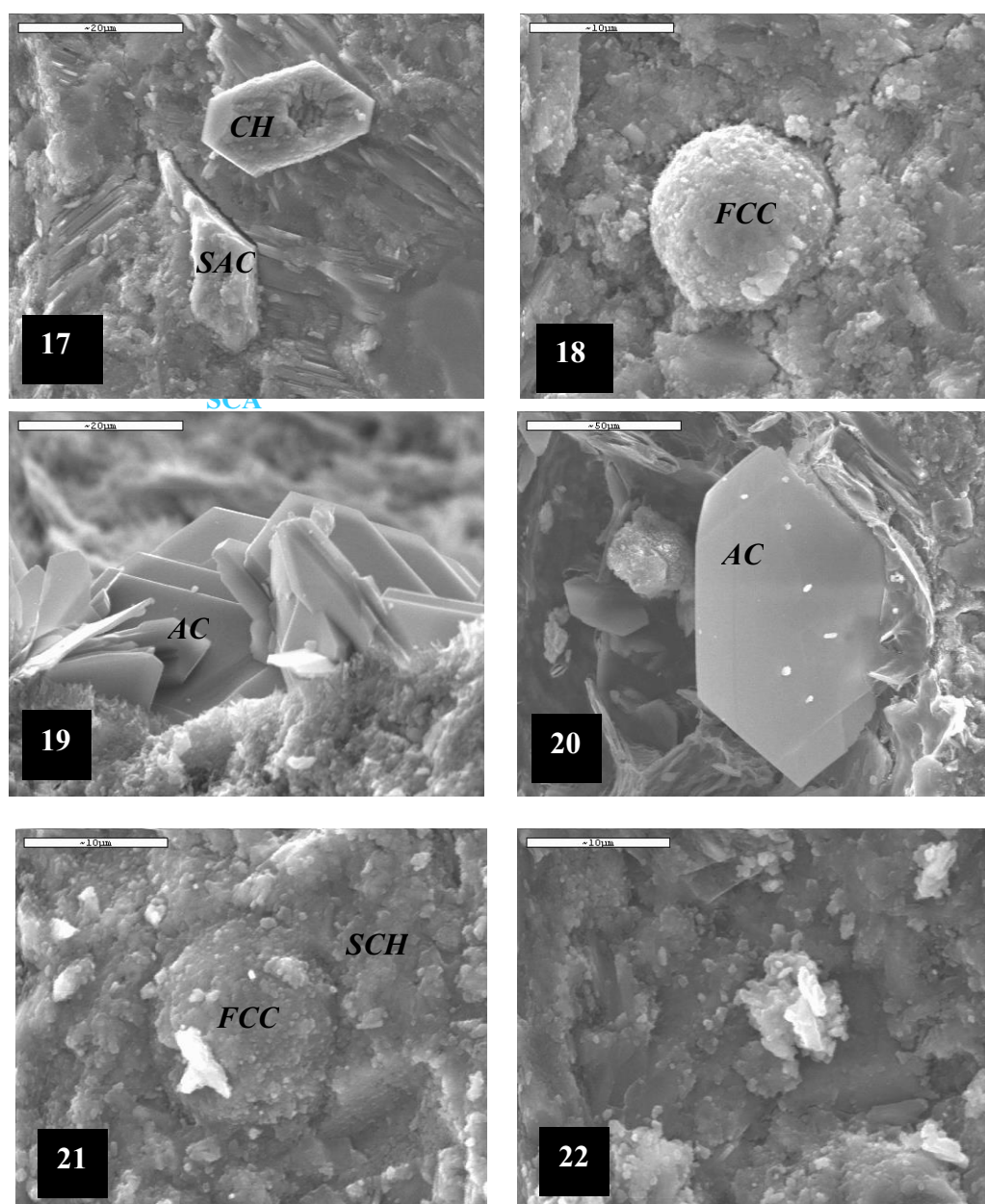


Fig. 4.2.22. Micrografías de los productos de reacción en la pastas con adición del catalizador a 365 días de curado.

En las pastas con una incorporación de un 20% de catalizador, se pudo observar la formación de aluminatos cálcicos de forma hexagonal de un tamaño aproximado de 23 micras (20). Después de un año de curado, todavía se distinguieron esferas del catalizador sin reaccionar, rodeadas de gel CSH, tipo II (CaO/SiO_2 1,6) (21). En la micrografía 22 se pudo observar el aspecto general de la pasta 20% mezcla, apreciándose regiones de alta densidad, consecuencia de la formación de los productos de reacción, los cuales se depositaron en los huecos y poros. Esta densificación provocó

un proceso de refinamiento de la estructura porosa, como se describe en la sección 4.2.2.6.

4.2.2.5. Influencia de la adición de catalizador en las resistencias mecánicas.

El endurecimiento progresivo de la pasta de cemento se manifiesta por el desarrollo de su capacidad mecánico resistente.

La presencia de un material puzolánico en el cemento Pórtland tiene dos efectos distintos sobre la resistencia mecánica: inicialmente, actúa como un inerte o filler, y posteriormente, aparece como un componente activo. En este segundo estadio los óxidos ácidos (sílice, alúmina y hierro) se combinan gradualmente con la cal liberada en la hidratación de los silicatos Pórtland, para formar nuevos compuestos hidráulicos estables. Las discrepancias mecánicas con el cemento CP disminuyen, más tarde desaparecen, y finalmente, la resistencia a compresión de los cementos con adiciones de alta reactividad es generalmente superior a la del cemento Pórtland, a igualdad de condiciones (Malhotra, 1996). Este aumento de resistencias mecánicas a largas edades es como consecuencia de la formación de cantidades adicionales de productos de hidratación, por reacción del hidróxido cálcico liberado en la hidratación del cemento y el material puzolánico (Payá y col. 1996, Frías y col. 2012, Frías y col. 2015).

La Figura 4.2.23 muestra las resistencias a compresión y flexotracción de las pastas CP, 10% FCCF y 20% FCCF a las edades de ensayo de 2, 7, 28, 90 y 365 días, y en las Tablas 4.2.11 y 4.2.12 se exponen los datos de dichas resistencias en MPa.

Si se analiza los datos obtenidos para las resistencias a flexotracción (Fig.4.2.23. y Tabla 4.2.11), se pudo observar que la tendencia generalizada fue que las resistencias de las pastas CP fueron superiores a las pastas con catalizador (10% FCCF y 20% FCCF), excepto a 365 días de reacción, donde se puede apreciar un ligero aumento de las R_f de los cementos mezcla.

En cuanto a las resistencias a compresión a 2 y 7 días, se detectaron los valores mayores de resistencias en las pastas de referencia (CP), seguidas por las pastas elaboradas con 10% FCCF, y finalmente en las pastas 20% FCCF. A partir de 7 días, con el inicio de la reacción puzolánica, se obtuvieron resistencias superiores en las pastas con adición del catalizador con respecto a la pasta patrón (28 y 90 días), y a 365 días los mejores resultados resistentes se detectaron en las pastas con un 20% de catalizador.

Tabla 4.2.11. Resistencias a flexotracción (MPa).

Edad (días)	CP	10% FCCF	20% FCCF
2	4,33	3,08	2,34
7	6,60	5,88	4,40
28	7,21	6,68	5,55
90	7,26	7,16	6,06
365	11,28	11,80	12,59

Tabla 4.2.12. Resistencias a compresión (MPa).

Edad (días)	CP	10% FCCF	20% FCCF
2	13,66	10,53	6,65
7	22,36	22,27	22,18
28	37,04	46,53	48,72
90	48,15	47,59	56,61
365	51,60	61,94	62,96

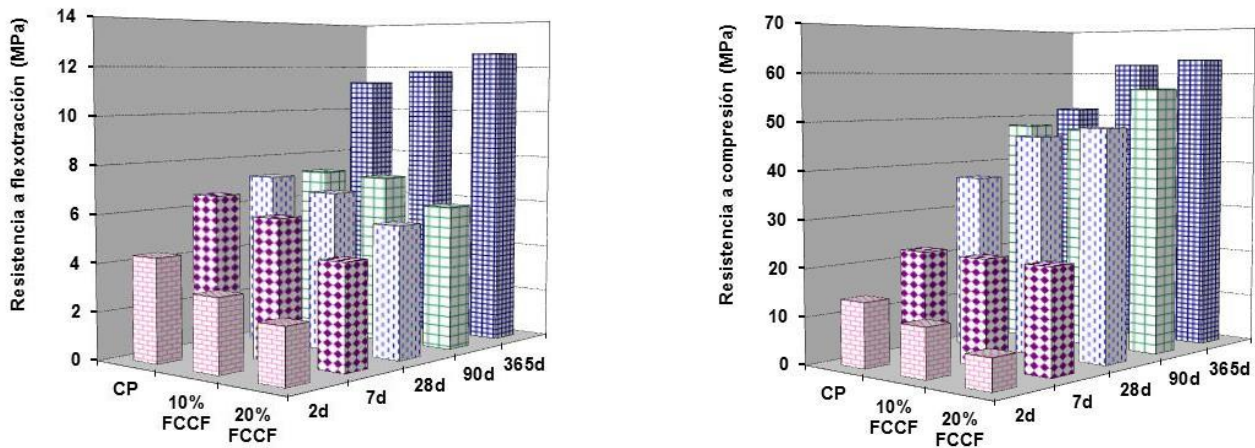


Fig. 4.2.23. Resistencias a flexotracción y compresión de las pastas ensayadas.

Se puede destacar el aumento de R_c con el tiempo de curado, sobretodo, a partir de 28 de curado, donde las R_c de las pastas con adición presentaron valores muy superiores a los obtenidos por la pasta de referencia (CP). Los datos obtenidos están en concordancia con el estudio realizado a través de termogravimetría, sobre el porcentaje de cal fijada con el tiempo (Fig. 4.2.2.16). En este estudio se reflejaba, que en las pastas con adición del catalizador, el contenido de portlandita presente era menor que en aquellas pastas de 100% CP. Este hecho pone de manifiesto un mayor contenido de productos de hidratación en las pastas 10% FCCF y 20% FCCF, dando lugar al desarrollo de mayores resistencias mecánicas a lo largo del tiempo de curado.

La Fig.4.2.24 muestra la evolución de la R_c en función del porcentaje de agua combinada (H) para las pastas 10% FCCF y 20% FCCF.

Se puede apreciar que existe una buena correlación lineal entre ambos parámetros, mostrando así que el aumento de la R_c fue debido al mayor contenido de productos de hidratación causados por la reacción puzolánica en estas pastas con adiciones.

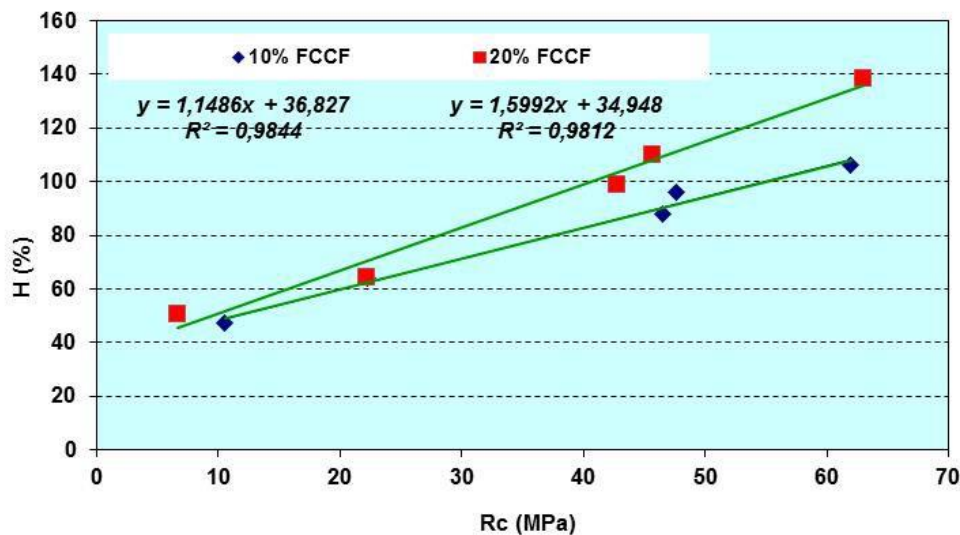


Fig. 4.2.24. Resistencia a compresión frente al agua combinada para las pastas 10% FCCF y 20% FCCF.

Una forma alternativa para ver la contribución puzolánica del catalizador es calcular la ganancia de resistencia (SG) (Payá y col. 1996). Este parámetro se calcula de la siguiente manera [Ec. 3]:

$$SG_i = R_i - (R_0 \frac{W_{cem}}{W_{mez}}) \quad [\text{Ec. 3}]$$

Donde R_i es la resistencia a compresión para la pasta mezcla (FCC + cemento), R_0 es la resistencia de la pasta de referencia, W_{cem} es el contenido en cemento de la pasta, y W_{mez} es la suma del contenido del cemento y el FCC en la pasta mezcla.

En la Fig 4.2.25 se representa la ganancia de resistencia (SG) en función del porcentaje adicionado de catalizador (10 y 20% FCCF), a lo largo del tiempo de hidratación. Los valores de SG a 2 días de hidratación fueron negativos, lo que sugiere que a esta edad el FCCF actuó como material inerte y la ganancia de resistencia fue debida a las reacciones de hidratación del cemento base. A partir de los 7 días de hidratación, se observó un aumento de la ganancia de resistencia con la edad de curado y del porcentaje de FCCF adicionado. A la vista de los resultados, se puede decir que a partir de esta edad es cuando el FCC empezó a actuar como material puzolánico por su contribución a la ganancia de resistencia mecánica.

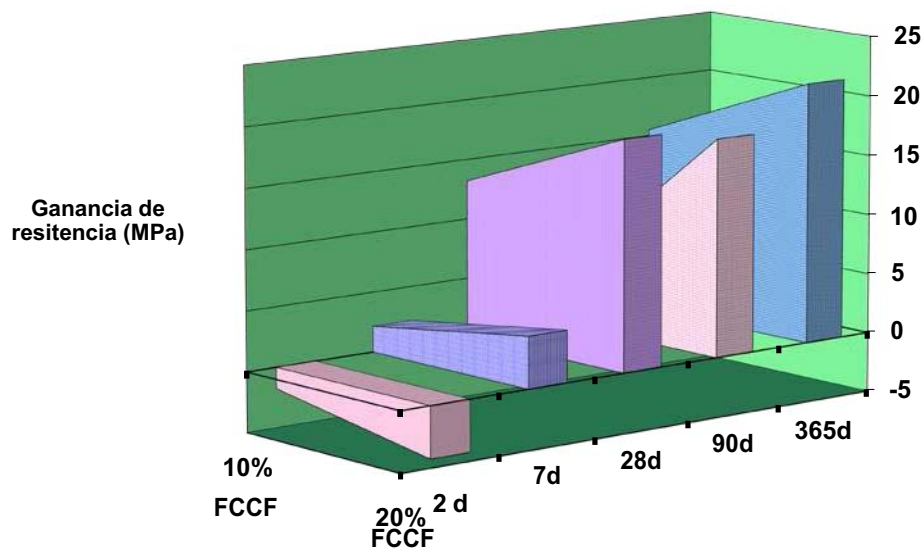


Fig. 4.2.25. Ganancia de Rc (MPa) en función del porcentaje de FCCF y el tiempo de hidratación.

4.2.2.6. Influencia de la adición de catalizador en la porosidad.

La porosidad de la pasta de cemento se define como la fracción del volumen de una muestra ocupada por agua evaporable (Taylor, 1998).

La pasta de cemento contiene varios tipos de poros, que juegan un papel importante en sus propiedades. Se pueden clasificar de la siguiente manera:

- Poros interlaminares en el CSH (poros gel). La anchura de los espacios interlaminares dentro del CSH puede variar entre 5-25 Å constituyendo estos poros un 28% del volumen total del CSH. El tamaño de estos poros es tan pequeño que no influye negativamente sobre las resistencias y permeabilidad de la pasta de cemento.
- Poros capilares. Los poros capilares representan el espacio no rellenado por las fases sólidas de la pasta de cemento. El volumen y tamaño de estos poros viene determinado por la relación a/c y el grado de hidratación del cemento. En pastas totalmente hidratadas y con relaciones a/c bajas, los poros capilares tienen tamaños entre 10 y 50 nm.
- Poros de aire. Estos poros que son generalmente de forma esférica y se generan durante el amasado de la pasta, cuyo tamaño suele estar en torno a los 3 mm.

La porosidad total es generalmente mayor en pastas con la incorporación de puzolanas, que en las pastas de cementos Pórtland, fabricados con la misma relación a/c. Sin embargo, uno de los efectos de la actividad puzolánica de las adiciones con el tiempo de reacción es un proceso de refinamiento de los poros que se manifiesta en una reducción de la porosidad capilar y un aumento de la porosidad de gel (Taylor, 1998, Colak, 2003, Frías y col. 2014, Frías y col. 2005, Allahverdi, A y col. 2014).

Para el estudio de la variación de la estructura porosa de las pastas a lo largo del tiempo de curado, se estudió la evolución de la porosidad total y parcial (entre 5 y 0.01 μm e inferiores a 0.01 μm), determinada mediante Porosimetría de mercurio.

La Figura 4.2.2.26 muestra la variación de la porosidad total para las diferentes pastas estudiadas, CP, 10% FCCF y 20% FCCF a 2, 7, 28, 90 y 365 días. Las Figuras 4.2.2.27

y 4.2.2.28 muestran la evolución de la porosidad capilar ($5-0.01\mu\text{m}$) y la porosidad gel ($\leq 0.01\mu\text{m}$) a lo largo del tiempo de ensayo.

En cuanto a los valores de porosidad total (Fig.4.2.26), se observó que en las pastas ensayadas disminuye con el tiempo de curado como era de esperar. Los valores de porosidad en las pastas con catalizador fueron superiores, tanto más cuanto mayor fue el porcentaje, hasta 28 días de reacción. A partir de esta edad, la tendencia se invierte, representando las pastas de referencia las que presentaron valores superiores. Estos resultados están en contradicción a lo comentado anteriormente sobre el aumento generalizado de la porosidad total en presencia de adiciones, pero de acuerdo con la evolución de la reacción puzolánica.

Con respecto a la porosidad capilar ($5-0.01\mu\text{m}$) en el intervalo (Fig. 4.2.2.27) se pudo observar la misma evolución que para la porosidad total.

De los datos obtenidos para un tamaño de poro menor a $0.01\mu\text{m}$ (poros gel) (Fig. 4.2.2.28), se observó de una manera positiva el efecto que tiene la incorporación del FCCF a las pastas de cemento. Al final del periodo de ensayo (365 días), se puso de manifiesto que en todas las pastas la porosidad gel aumenta con el contenido de FCCF y con el tiempo de curado en comparación a las pastas 100% CP. Este hecho denota el refinamiento de la estructura porosa provocada por la incorporación de material puzolánico.

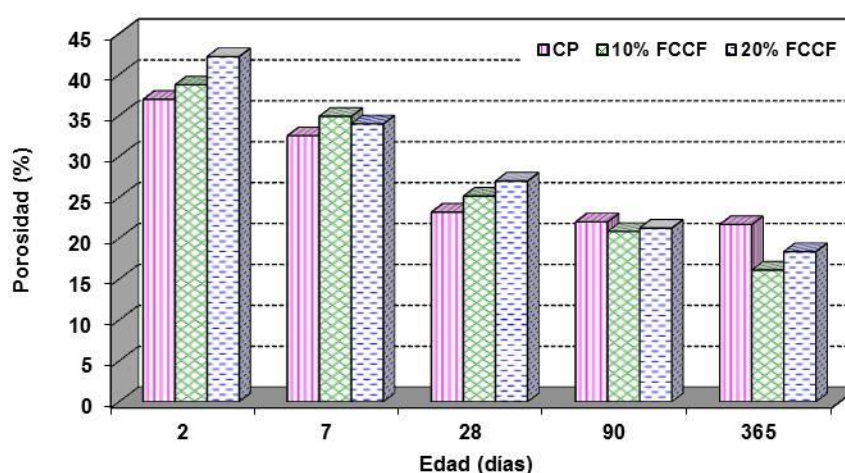


Fig. 4.2.26. Evolución de la porosidad total de las diferentes pastas.

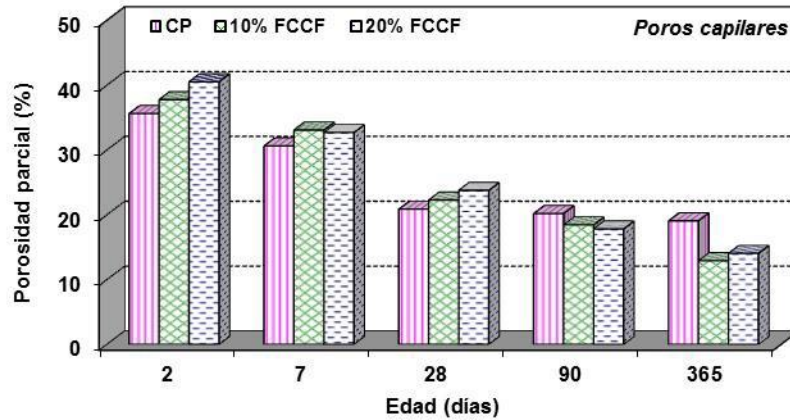


Fig. 4.2.27. Evolución de las porosidades capilares (5-0.01 μ m) de las diferentes pastas.

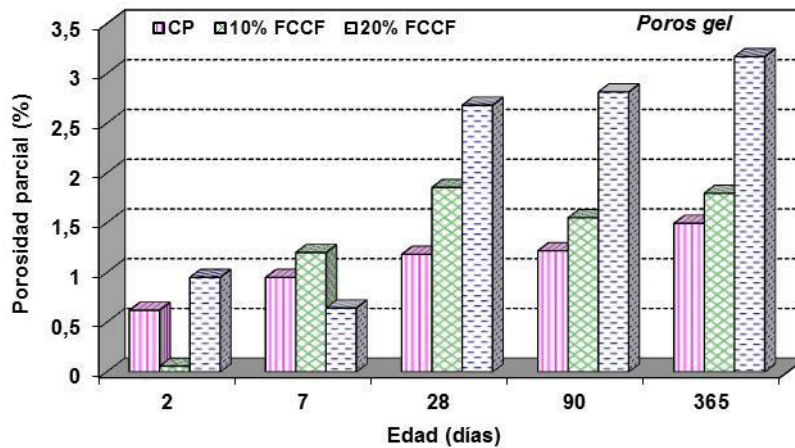


Fig. 4.2.28. Evolución de las porosidades gel ($\leq 0.01\mu$ m) de las diferentes pastas.

Un estudio más detallado de las evoluciones de las porosidades se puede observar en las curvas de densidad de distribución de los tamaños de poro, Figura 4.2.29.

A 2 días de hidratación, se aprecia en las tres pastas de cemento un máximo bien definido localizado a 0.52, 0.66, y 1.25 μ m para las pastas CP, 10% FCCF y 20% FCCF, respectivamente. A 7 días de curado, estos máximos se desplazan a 0.12, 0.27 y 0.15 μ m, y a partir de 28 días, los máximos se desplazan a tamaños de poro menores localizados a 0.075, 0.076 y 0.048 μ m respectivamente, permaneciendo prácticamente constantes a tiempos de reacción superiores. A partir de 90 días, las pastas con catalizadores presentan una disminución de intensidad con respecto al patrón. Este hecho estaría relacionado con la evolución de este tipo de tamaños de poro hacia

valores más pequeños, los cuales serían inferiores a 68 Å, valores fuera del alcance de la propia técnica de porosimetría de Hg.

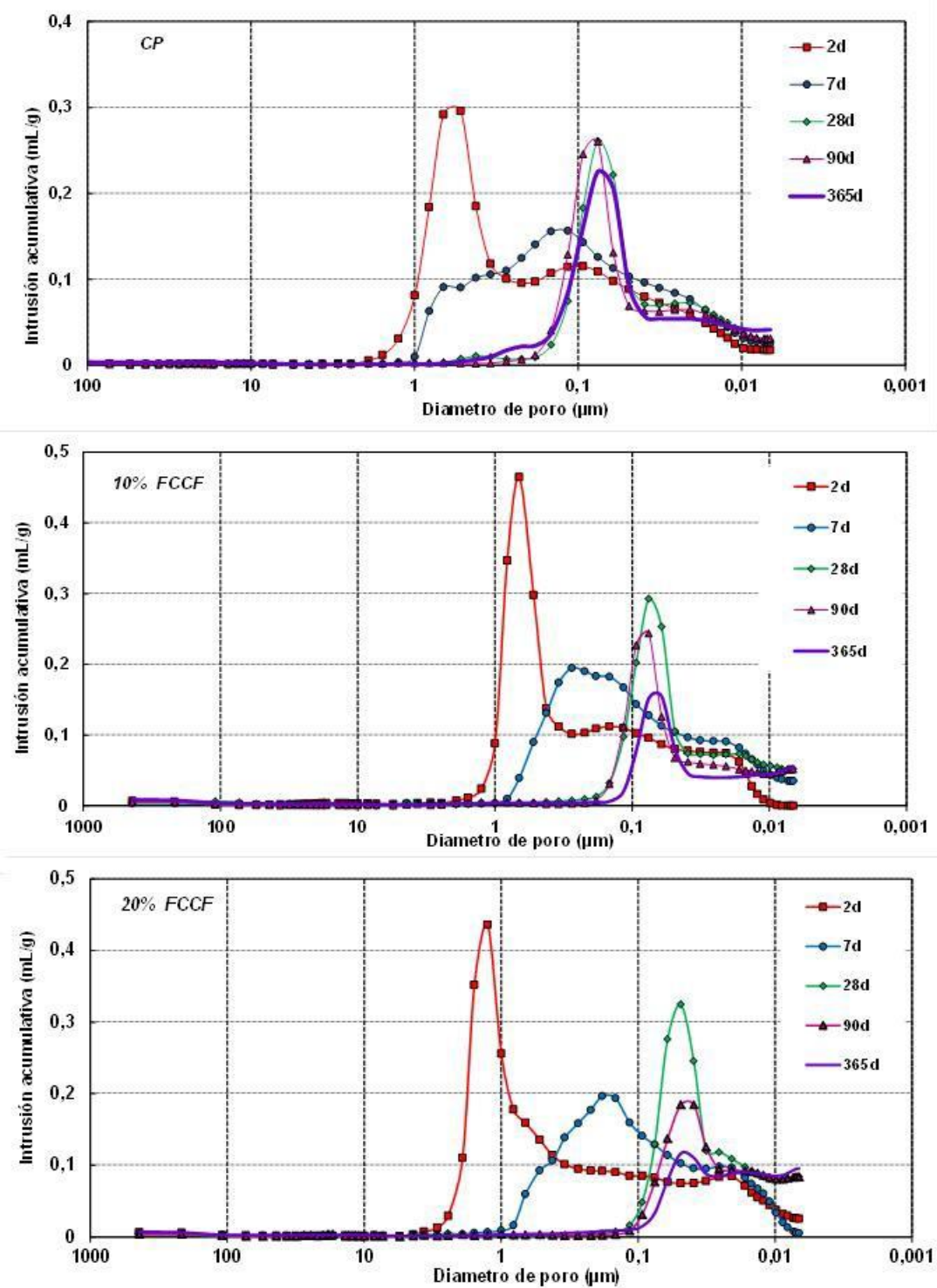


Fig.4.2.29. Intrusión acumulativa (mL/g) de las pastas CP, 10% FCCF y 20% FCCF.

Relación entre resistencia a compresión y porosidad total.

En la Figura 4.2.30, se representa las relaciones existentes entre la porosidad total y la resistencia a compresión para las pastas CP, 10% FCCF y 20% FCCF.

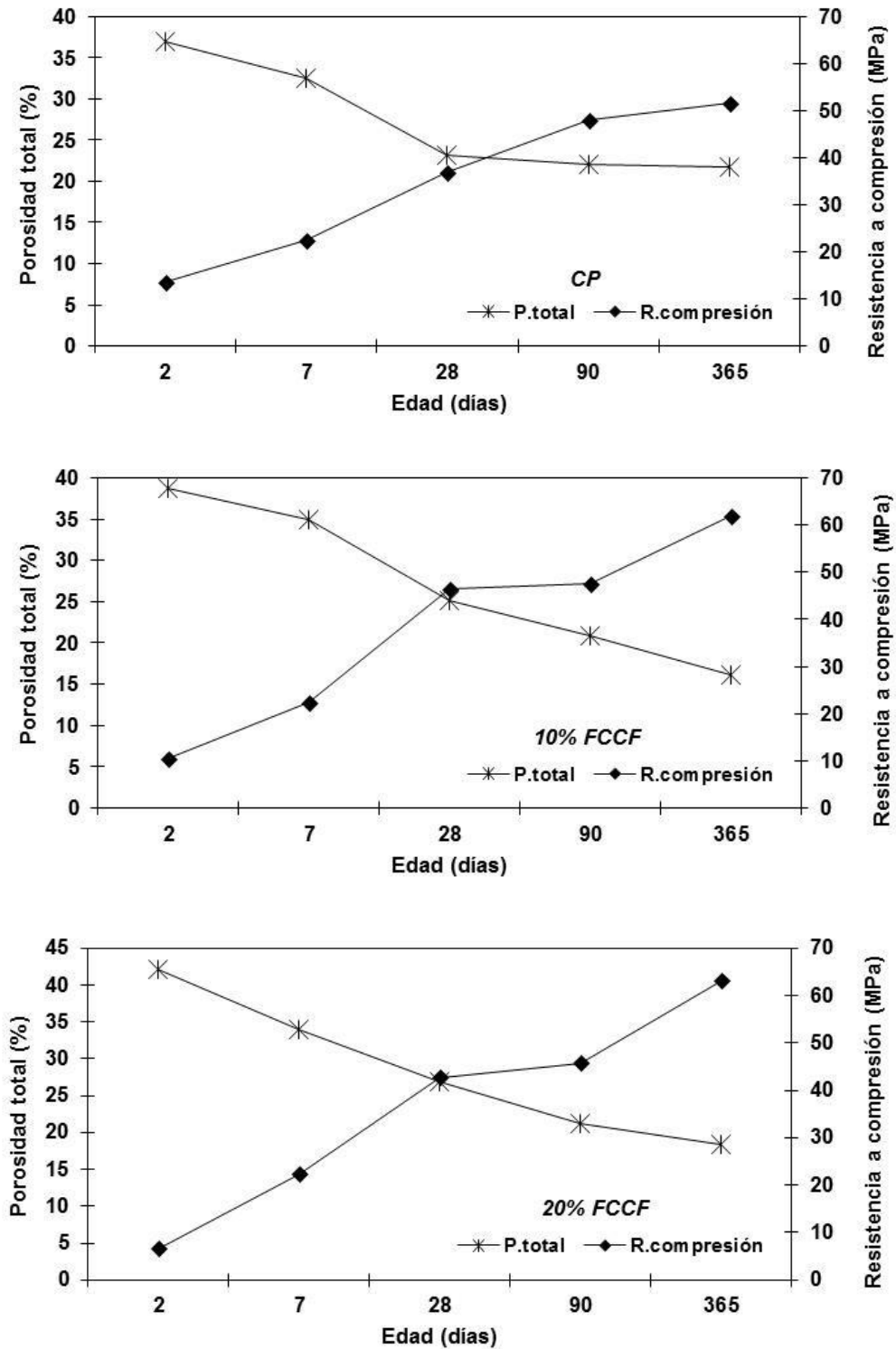


Fig. 4.2.30. Relación entre la porosidad total y la resistencia a compresión.

Se puede apreciar a la vista de los resultados obtenidos que la porosidad total disminuyó a lo largo del tiempo de curado; como consecuencia existe un aumento de la resistencia a compresión. Esto es debido a que la reducción del tamaño de poro causada principalmente por la reacción de hidratación del cemento Pórtland y la reacción puzolánica del catalizador, produce un refinamiento de la red porosa que conlleva a un aumento de las resistencias a compresión. En este caso, el punto de inflexión se encuentra a los 28 días de hidratación cuando la reacción puzolánica presenta su máxima actividad.

4.2.2.7. Conclusiones parciales.

- ✓ Cuando el catalizador FCCF es incorporado al cemento, los principales productos de reacción que se forman son: geles CSH, portlandita y aluminatos cálcicos hidratados del tipo C_2AH_x . Además se observó la formación de etringita que desaparece a lo largo del tiempo de curado, dando lugar a la formación de monocarboaluminato tetracálcico.
- ✓ La determinación del grado de hidratación de las pastas denota un alto grado de hidratación en las pastas con incorporación de un 20% de FCCF, lo que conlleva a una mayor formación de productos de hidratación.
- ✓ En cuanto al contenido de portlandita en las pastas, ésta disminuye con la incorporación de FCCF, debido no sólo a la reacción puzolánica sino también a la estructura del catalizador con posiciones ácidas capaces de combinar eficazmente los iones calcio.
- ✓ Los geles CSH identificados son de Tipo II, aumentando su compacidad con el porcentaje de catalizador y la edad de curado.
- ✓ La influencia de la incorporación del catalizador en las resistencias mecánicas se hace notar a partir de los 28 días de curado, cuando tiene lugar la reacción puzolánica. Las mejores resistencias se obtuvieron con una adición de un 20% de FCCF.

- ✓ Respecto a la estructura de la red porosa, la incorporación del catalizador produjo un refinamiento de la red porosa con el tiempo de reacción, aumentando el porcentaje de poros de gel tanto mas cuanto mayor es el porcentaje de FCCF incorporado y mayor fue el tiempo de curado.

BIBLIOGRAFÍA

- Allahverdi A.**, Ahmadnezhad S. “Mechanical activation of SiMn slag and its influence on the properties of slag cement”. *Powder Technology*. 251 (2014) 41-51.
- Bensted J.** “Some applications of IR and Raman spectroscopic in cement chemistry - part II. *Cement Technology*”. 5 (1974) 378-382.
- Colak A.** “Characteristics of paste from a portland cement containing different amount of natural pozzolan” *Cement and Concrete Research*, 33 (4) (2003) 585 -593.
- El-Didamony H.**, Sharara A.M., Helmy I.M., El-Aleen S.A. “Hydration characteristics of β -C₂S beta in the presence of some accelerators”. *Cement and Concrete Research*. 26 (1996) 1179-1187.
- Fajun W.**, Grutzeck M., Roy M. “The retarding of FA upon the hydration of cement pastes: the first 24 hours”. *Cement and Concrete Research*. 15 (1985) 174-184.
- Frías M.**, Sánchez de Rojas M.I. “Influence of metastable hydrated phases on the pore size distribution and degree of hydration of MK-blended cements cured at 60 °C” *Cement and Concrete Research*. 35 (7) (2005) 1292-1298.
- Frías M.**, Vigil R., Sánchez de Rojas M.I., Andrés J., Medina C. “Effect of activated coal mining wastes on the properties of blended cement matrixes”. *Cement and Concrete Composites*. 34 (5) (2012) 678-683.
- Frías M.**, Vigil de la Villa R., Soto I., García R., Balboa T.A. “Influence of activated drinking-wastes treatment waste on binary cement based composite behavior. Characterization and properties”. *Composites: Part B*, 60 (2014) 14-20.
- Frías M.**, Rodríguez O., Sánchez de Rojas M. “Paper sludge, an environmentally sound alternative source of MK-based cementitious materials. A review”. *Construction and Building Materials*. 74 (2015) 37-48.
- Ftikos Ch.**, Philippou T.H. “Preparation and hydration study of rich C₂S cements”. *Cement and Concrete Research*. 20 (1990) 934-940.
- Hill R.**, Daugherty K. “The interaction of calcium nitrate and a class C fly ash during hydration”. *Cement and Concrete Research*. 26 (1996) 1131-1143.
- Jung-Hsiu W.**, Wang-Lung W., Kung-Cuhng H. “The effect of waste oil-cracking catalyst on the compressive strength of cement pastes and mortars”. *Cement and Concrete Research*. 33 (2003) 246-253.

- Klimesch D.**, Ray A., Sloane, B. "Autoclaved cement-quartz pastes: the effects on chemical physical properties when using ground quartz with different surface areas". Cement and Concrete Research. 26 (1996) 1399-1408.
- Koch A.**, Steinegger H."A rapid test method for cements for their behavior under sulphate attack" Zement Kalk Gips. 7 (1960) 317-324.
- Mackenzie R.C.** - Editores, Differential Thermal Analysis - v. 2. Academic Press, USA, 1972.
- Malhotra V.M.**, Metha P.K. "Pozzolanic and cementitious materials" Gordon and Breach Publishers, Ottawa (1996).
- Older I.**, Chen, Y. "Investigations of the aging of hydrated tricalcium and Portland cement". Cement and Concrete Research. 25 (1995) 919-923.
- Oriol M.**, Pera J. "Pozzolanic activity of metakaolin under microwave treatment". Cement and Concrete Research. 25 (1995) 265-270.
- Pacewska B.**, Wilinska I., Bukowska M. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 60 (2000) 71-78.
- Payá J.**, Monzó J., Borrachero M.V. "Fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) an excellent mineral by-product for improving early strength development of cement mixtures". Cement and Concrete Research. 29 (1999) 1773-1779.
- Payá J.**, Monzó J., Borrachero M.V., Peris-Mora E. "Comparisons among magnetic and non magnetic fly ash fractions: Strength development of cement fly ash mortars, Waste Management. 16 (1996) 119-124.
- Payá J.**, Monzó J., Borrachero M.V., Velázquez S. "Evaluation of the pozzolanic activity of fluid cracking residue (FC3R). Thermogravimetric analysis studies on FC3R-cement pastes". Cement and Concrete Research. 33 (2003) 603-609.
- Ramachandran V.S.** "Thermal analysis of cement components hydrated in the presence of calcium carbonate" Thermochemical acta. 127 (1988) 385-394.
- Singh K.**, Battacharjee N., Shukla A.K. "Hydration of Portland blended cements". Cement and Concrete Research. Vol.25 (1995)1023-1030.
- Soria F.** "Las puzolanas y el ahorro energético en los materiales de construcción". Materiales de construcción. Nº 190-191. 1983.
- Taylor F.W.** "Cement Chemistry" Thomas Telford Publi. London, 1998

Tixier R., Devaguptapu R., Mobasher B. “The effect of copper slag on the hydration and mechanical properties of cementitious mixtures” *Cement and Concrete Research*. 27 (1997)1569-1580.

Ubbríaco P., Tasselli. F. “A study of the hydration of lime-pozzolan binders”. *Journal of Thermal Analysis*. 52 (1998) 1047-1054.

Vázquez T. “Contribución al estudio de las reacciones de hidratación del cemento pórtland por espectroscopía infrarroja III. Estudio por espectroscopía infrarroja de los procesos de hidratación del cemento pórtland hasta una edad de 4 años”. *Materiales de Construcción*, 163. (1976) 51-63.

Vernet C., Noworyta G. “Mechanims of limestone reactions in the system (C3A-CaSO₄.H₂O-CH-CaCO₃-H): Competition between calcium monocarbo- and monosulfo-aluminte hydrates formation”, *Proc. Inter. Congr. Chem. Cem*; 9th, Vol. IV, New Delhi, India (1992) 430-436.

Vigil R., Fernández R., García R., Villar E., Frías M. “Pozzolanic activity and alkalinity activity of a mordenite rich tuff”. *Microporous and Mesoporous Materials*. 126 (1-2) (2009) 125-132.

***4.3. DURABILIDAD DE LAS NUEVAS MATRICES
CEMENTANTES: COMPORTAMIENTO EN
DISTINTOS MEDIOS AGRESIVOS.***

4.3. DURABILIDAD DE LAS NUEVAS MATRICES: COMPORTAMIENTO EN DISTINTOS MEDIOS AGRESIVOS.

Las acciones químicas sobre el cemento tienen su punto de partida, de modo esencial, en el agua y en las sustancias disueltas en ella.

Una revisión bibliográfica en el campo de la durabilidad muestra un gran número de estudios sobre este tema, centrándose en que el deterioro constante de las matrices cementantes es provocado por una sola causa, pero en matrices con avanzado estado de deterioro ha sido provocado por varias causas. Las causas físicas y químicas de deterioro y sus efectos a menudo se refuerzan mutuamente (Mehta y col. 1992).

Dada la diversidad de clasificaciones y enfoques de un mismo problema, se optó en este apartado por realizar un estudio centrado en el ataque por agua de mar artificial, cloruros y sulfatos sobre pastas con adición del catalizador.

La incorporación de materiales suplementarios en el cemento tales como las puzolanas, contribuye a la reducción de la permeabilidad, y por ende, al incremento de la durabilidad de las pastas, morteros y hormigones.

Las puzolanas artificiales, como las cenizas volantes, aumentan la resistencia de las pastas, así como de los morteros y hormigones al ataque de Na_2SO_4 (Ducic y col. 1986). Además la resistencia de las pastas con ceniza volante, aumenta con el tiempo de curado previo a la inmersión; mientras que aquellas pastas de cemento Pórtland parece que no les afecta el tiempo de curado (Hughes, 1985).

Locher (1966), demostró que la resistencia de los cementos Pórtland en una disolución de Na_2SO_4 , se incrementaba un 65% si dicho cemento se sustituye por escoria de alto horno. Del mismo modo, el humo de sílice aumenta la resistencia al ataque por Na_2SO_4 , y por tanto, menor es la expansión producida con el porcentaje de sustitución (Hooton, 1993).

En cuanto a la resistencia al agua de mar, diversos estudios (Al-Amoudi y col. 1994, Rasheeduzzar y col. 1990) han demostrado que los hormigones fabricados con cementos mezcla aumentan su resistencia a la penetración de cloruros. Kuman (2000),

realizó un estudio con hormigones fabricados a partir de cemento Tipo I, II y V con adición de cenizas volantes expuestas a ambiente salino durante un año, concluyendo que los cementos con mayor resistencia frente al ataque al agua de mar fueron los de Tipo I y II con una sustitución de un 10 y un 20% de cenizas volantes.

Al-Amoudi y col. (1994), realizaron un estudio sobre tres tipos de cementos mezcla, con adición de ceniza volante, humo de sílice y escoria de alto horno, expuestos al agua de mar durante un periodo de 720 días. Ellos observaron mayores resistencias a compresión y menor expansión en aquellos cementos donde se adicionaron las puzolanas. Además, ratificó la presencia de menor cantidad de portlandita por medio de DRX en los cementos mezcla, recomendando el uso de estos cementos en ambientes salinos, por su menor permeabilidad de las pastas, y por lo tanto, mayores resistencias a este tipo de ambientes.

Estudios recientes sobre la durabilidad de cementos binarios y/o ternarios llevados a cabo por Stark y col. (2011), G Yilidirim y col. (2013), Goñi y col. (2013), Sánchez de Rojas y col. (2014), Vegas y col. (2014), García y col. (2015), Juenger y col. (2015), coinciden en que las adiciones puzolánicas aumentan las resistencias de los cementos que son expuestos a ambientes agresivos, a excepción de exposiciones a CO₂ donde los resultados obtenidos por Fernández y col. (2012) y Frías y col. (2013) confirmaron velocidades de carbonatación más altos en los cementos mezcla que en los cementos OPC.

En cuanto a la durabilidad de morteros y hormigones adicionados con FCC, se han hecho estudios del desempeño frente al ataque de sulfatos, carbonatación y cloruros. A continuación se ofrece una breve descripción de los resultados obtenidos:

Pacewska y col. (2000) elaboraron morteros con sustitución de cemento del 10 y 20% de FCC y los sometieron a un ataque con sulfatos y cloruros. Los autores encontraron que para los tiempos de contacto estudiados y las concentraciones seleccionadas de cloruros y sulfatos, el efecto de estos dos agentes químicos fue similar, apreciándose un descenso en la resistencia a compresión. Los morteros que contenían un 20% de FCC prácticamente no se vieron afectados por los medios agresivos.

Más adelante en 2003, concluyeron que el medio con cloruros es más agresivo que el medio sulfatado para morteros adicionados con FCC. Sin embargo, Zornoza y col. (2009) sugirieron que el residuo puede ser usado en estructuras de hormigón reforzado expuestos al ataque del ión cloruro.

Bukowska y col. (2004) evaluaron la acción de sulfatos en morteros sustituyendo cemento o arena por FCC. Del estudio de expansión dedujeron que las mayores expansiones se encontraban en morteros donde la estructura de poro en la superficie se había visto degradada a consecuencia de la descomposición de la fase C-S-H.

También, se han realizado estudios del comportamiento de morteros adicionados con FCC frente al ataque de cloruro de amonio, presentándose resultados favorables por el uso del residuo (Girbés, 2004).

Piles y col. (2005) estudiaron la durabilidad de morteros de cal, yeso y yeso-cal, con la incorporación tanto de FCC como de MK, constatando que la adición de las puzolanas mejoró la durabilidad para los ciclos de hielo-deshielo y el ataque con Na_2SO_4 . Con estos resultados los autores estimaron viable la fabricación de dichos materiales compuestos, como morteros de restauración.

Zornoza y col. (2009) realizaron ensayos de carbonatación acelerados, encontrando que cuando la relación agua/cementante es baja la tasa de carbonatación en morteros es despreciable y no es modificada por la presencia del FCC. Sin embargo, cuando la relación agua/cementante es media o alta la tasa de carbonatación se incrementa.

Debido a la gran variedad de parámetros que intervienen en la durabilidad de las matrices de cemento y a los escasos estudios todavía existentes, en el presente capítulo se abordó el estudio de la influencia de tres disoluciones agresivas: agua de mar artificial, cloruro sódico y sulfato sódico, en contacto con pastas de cemento con adiciones de un 10 y un 20% de FCCF. Se determinaron los nuevos productos de reacción formados como consecuencia de la interacción de los iones de estas disoluciones con las matrices por medio de DRX y FT-IR. Además, mediante back-scattering se realizó un mapeo de las secciones de las probetas con el fin de observar la penetración y distribución iónica dentro de las mismas. Finalmente, desde el punto de vista técnico, se abordó el estudio de la variación de peso a lo largo del tiempo de inmersión, así como la variación de porosidad y resistencias mecánicas de las nuevas matrices cementantes después de los ambientes agresivos.

Para el presente estudio, las diferentes pastas de cemento fueron preparadas según la metodología de Koch-Steinegger (Koch y col.1960), con una relación de agua/sólido de 0,5. Las probetas prismáticas de 1x1x6 cm, tras un día de curado en los moldes, se desmoldaron (Fig.4.3.1) y se curaron durante 21 días a 20 ± 1 °C y a 100% HR. Después de este periodo de curado, grupos de 6 probetas fueron sumergidas en las diferentes disoluciones agresivas, en botes de polietileno a 20 ± 1 °C durante los periodos de ensayo (2, 7, 28, 56, 90 y 213 días).

Las disoluciones agresivas utilizadas fueron las siguientes:

- Agua de referencia
- Agua de mar artificial, preparada de acuerdo con la norma ASTM-D1141.
- Cloruro sódico 0,5M
- Sulfato sódico 0,5M

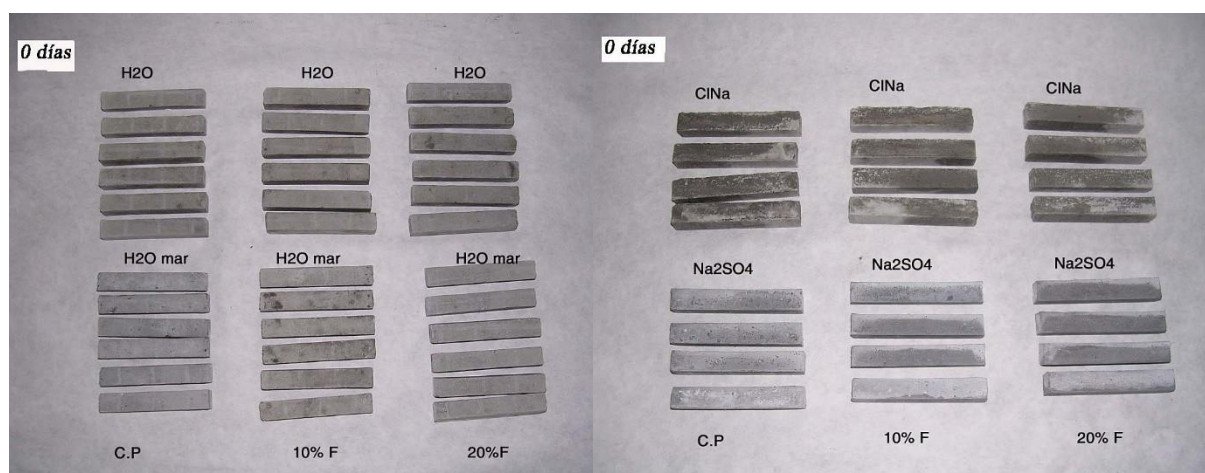


Fig. 4.3.1. Aspectos de las probetas antes de la inmersión en las diferentes disoluciones agresivas.

4.3.1. Estudio de los compuestos de hidratación mediante DRX.

Los difractogramas de DRX de las pastas estudiadas, (CP, 10% FCCF y 20% FCCF) en **agua** a lo largo de los tiempos de inmersión establecidos se muestran en la Figura 4.3.2.

Los picos de difracción que se observan fueron ya identificados en el capítulo anterior. Éstos son los correspondientes a la portlandita (P), calcita (c), monocarboaluminato tetracálcico (mCA) y etringita (e), además de los picos correspondientes a los compuestos anhidros de partida como el silicato tricálcico (C_3S), silicato dicálcico (C_2S) y aluminato tricálcico (Al). Los picos de las fases anhidras disminuyeron en intensidad, mientras que los picos de la portlandita aumentaron con el tiempo de curado.

Estos difractogramas se tomarán como referencia para el estudio posterior de la influencia de las diferentes disoluciones agresivas.

La Fig. 4.3.3 muestra los difractogramas de DRX obtenidos para las pastas con FCCF en **agua de mar**. Se observa similitud de los picos de difracción a los identificados en agua, es decir las reflexiones correspondientes a la portlandita (P), calcita (c), etringita (e), silicato tricálcico (C_3S), silicato dicálcico (C_2S) y aluminato tricálcico (Al). Sin embargo, no se detectan los picos correspondientes al monocarboaluminato.

Como consecuencia de la formación de una nueva fase cristalina se observaron los picos de reflexión correspondientes a la Sal de Friedel ($C_3S \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$) (S) a $11'2^\circ$, $22'5^\circ$ y $23'2^\circ 2\theta$, producto de reacción entre el aluminato tricálcico del cemento y el cloruro sódico de la disolución agresiva. Además, debido a la reacción entre los iones Mg^{2+} y los OH^- del $Ca(OH)_2$ se formó brucita $Mg(OH)_2$ (B), cuyos picos de reflexión se localizaron a $18'5^\circ$ y $37'7^\circ 2\theta$.

No se apreciaron diferencias significativas entre los difractogramas de la pasta de referencia (CP) y las pastas con adición del catalizador (10 y 20% FCCF), aunque se puede detectar una diferencia en las intensidades de los picos de reflexión en algunos compuestos. Así, se observó que el pico correspondiente a la sal de Friedel a un ángulo 2θ de $11'2^\circ$ tiene mayor intensidad en las pastas de 10 y 20% FCCF que en el CP, de lo

que se deduce que la adición del catalizador favorece la formación de la Sal de Friedel, debido a su mayor contenido de alúmina como se recoge en la tabla 4.1.1.

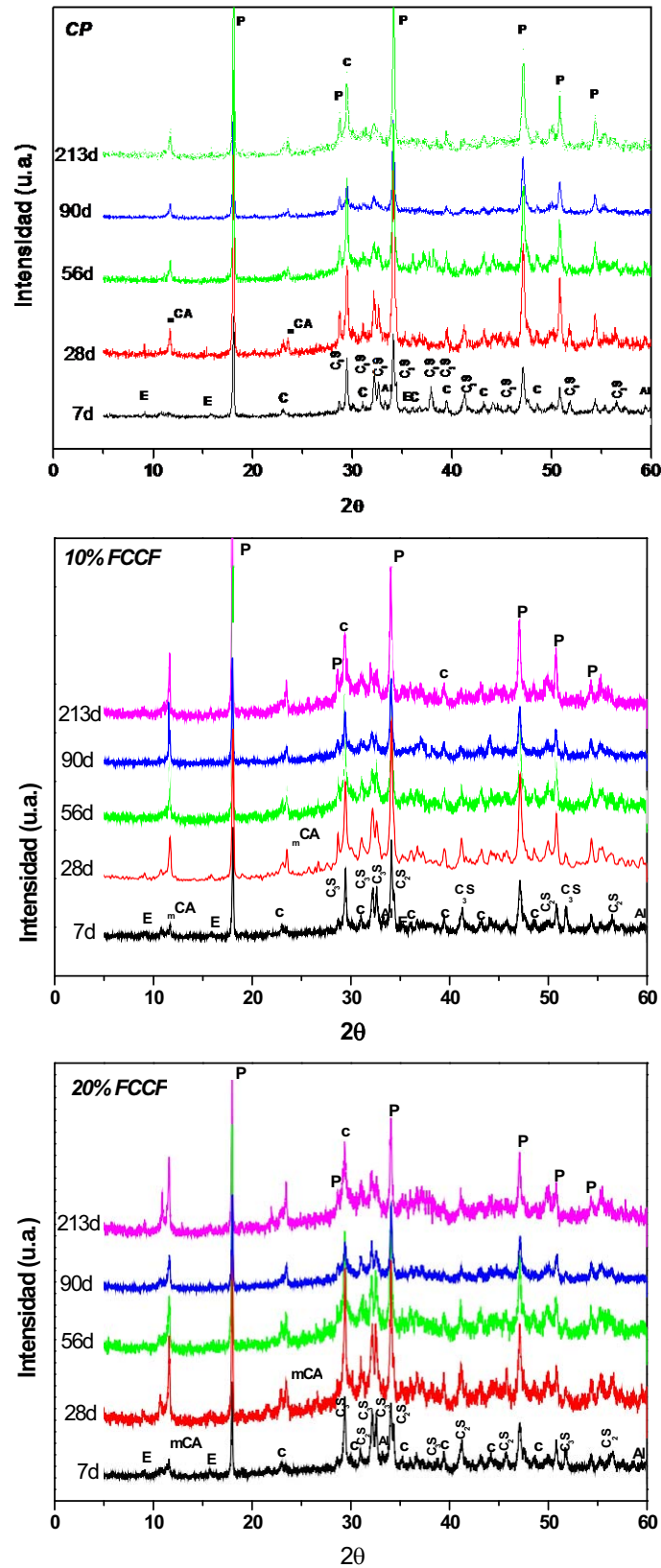


Fig. 4.3.2. Difractogramas de DRX para las diferentes pastas en agua.

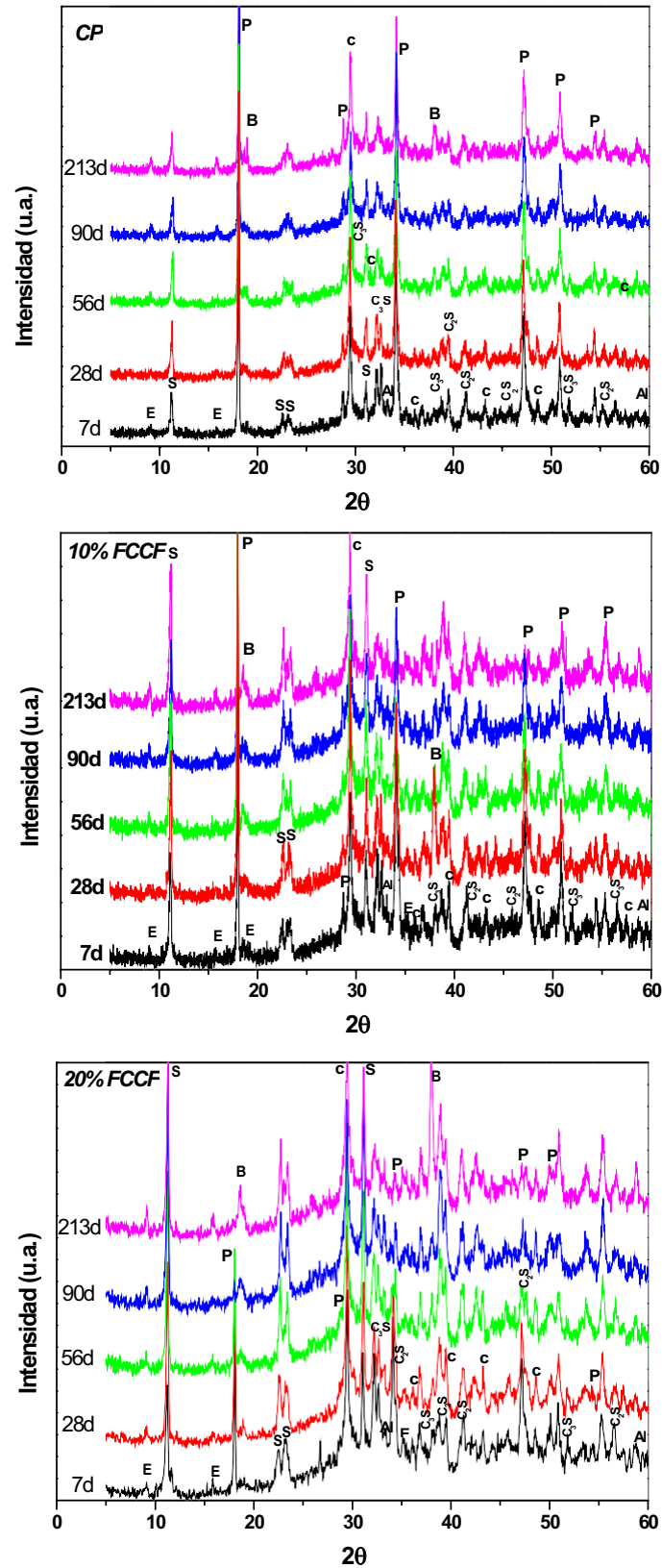


Fig. 4.3.3. Difractogramas de DRX para las diferentes pastas en agua de mar.

Cuando las distintas pastas estudiadas se sumergieron en una disolución de **NaCl** (Fig. 4.3.4.) se observaron los mismos picos de difracción (portlandita, calcita, silicato tricálcico y dicálcico, y aluminato tricálcico) que en aquellas pastas en agua de mar a excepción de brucita y la etringita.

Además, también aparecieron los picos correspondientes a la sal de Friedel, que del mismo modo que aquellas pastas sumergidas en agua de mar, la intensidad del pico $11'2^{\circ} 2\theta$ presentó mayor intensidad en las pastas con adición del catalizador que en la pasta de referencia. Sin embargo, un estudio comparativo de sus intensidades, para cada porcentaje de adición y con las obtenidas en agua de mar, se detectó que las intensidades obtenidas en la disolución de agua de mar son mayores que las correspondientes a NaCl.

En la Fig. 4.3.5 se muestran los difractogramas de DRX para aquellas pastas que han estado sumergidas en una disolución de **Na₂SO₄** hasta la edad de 213 días. En ellas, se observó que en este caso también aparecen los picos de reflexión correspondientes a la portlandita, la calcita, el silicato tricálcico y dicálcico, el aluminato tricálcico, la etringita y el monocarboaluminato.

En las pastas de referencia (CP) aparecieron los picos de reflexión correspondientes al monosulfoaluminato (**Af_m**), cuyos picos de reflexión se detectaron a un ángulo 2θ de $9'91^{\circ}$ y $31'13^{\circ}$, no se identificaron estas reflexiones en las pastas con adición del catalizador (10 y 20% FCCF).

Se observó la formación de yeso (Y) (**Ca₂SO₄ · 2H₂O**) en las pastas de referencia (CP) a partir de los 56 días de inmersión, cuyos picos principales de reflexión se localizan a $20'78^{\circ}$ y $29'19^{\circ} 2\theta$. Sin embargo, en las pastas con un 10% FCCF sólo apareció la reflexión $29'19^{\circ} 2\theta$, y ninguna en aquellas pastas con un 20% FCCF.

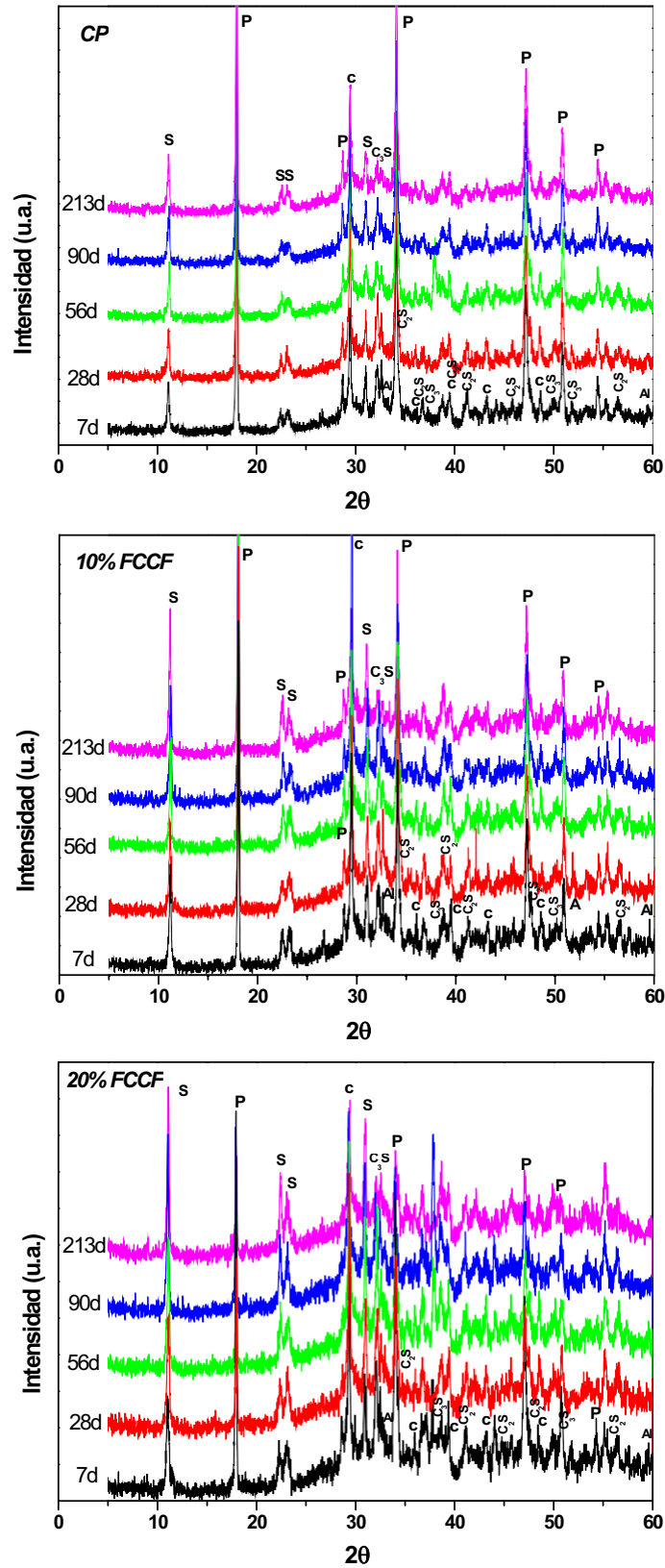


Fig. 4.3.4. Difractogramas de DRX para las diferentes probetas en NaCl.

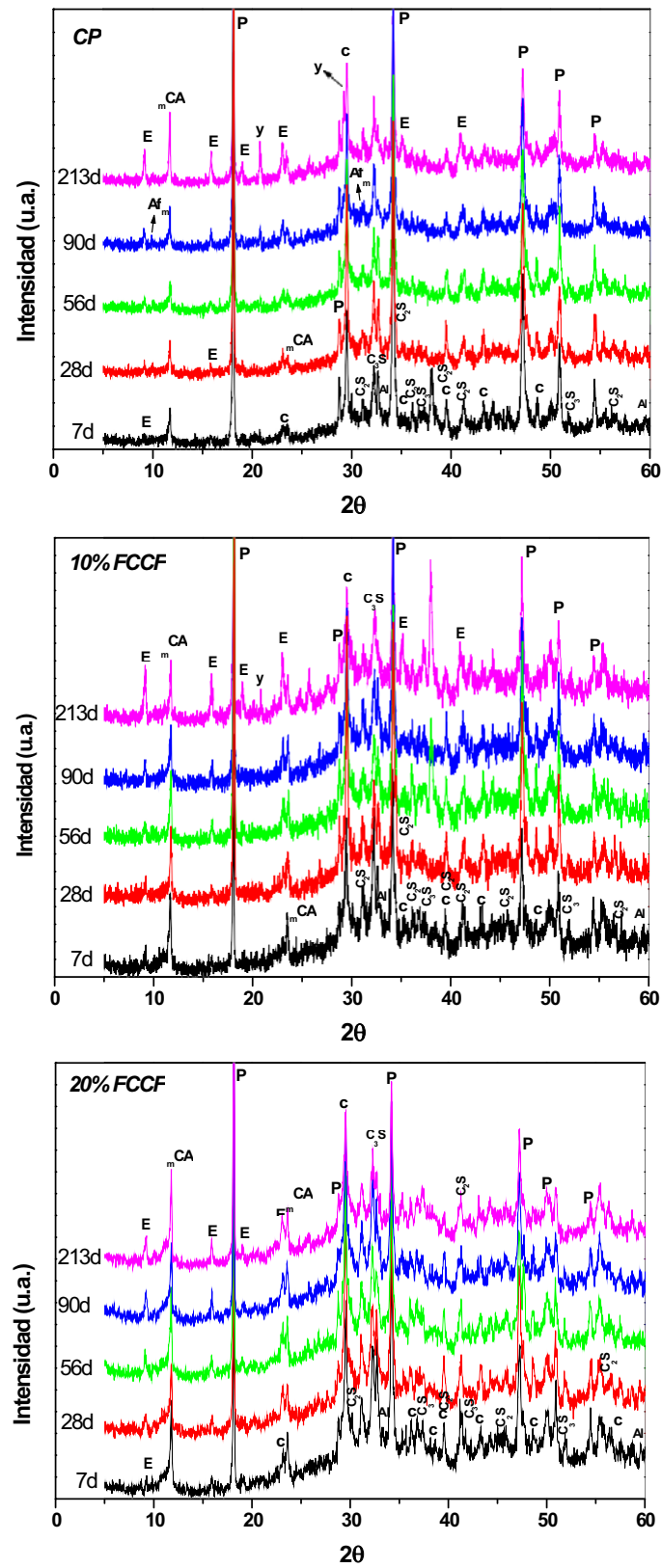


Fig. 4.3.5. Difractogramas de DRX para las diferentes probetas en Na_2SO_4 .

4.3.2. Estudio de los compuestos de hidratación mediante FT-IR.

El estudio de las muestras a través de espectroscopía FT-IR suministra una información cualitativa sobre los diferentes compuestos o grupos funcionales presentes en las muestras sometidas a las distintas disoluciones agresivas.

En las figuras de la 4.3.6 a la 4.3.9 se muestran los espectros FT-IR de las muestras CP, 10% FCCF y 20% FCCF a distintas edades sumergidas en las disoluciones agresivas. Y, en las Tablas 4.3.1 a la 4.3.4 se exponen los números de onda (cm^{-1}) de las distintas bandas de absorción de los espectros FT-IR obtenidos.

A la vista de los resultados obtenidos en las pastas sumergidas en **agua** se encontraron las mismas bandas de absorción las cuales fueron ya identificadas en el capítulo anterior. Estas bandas corresponden a portandita (A), agua (B y C), bandas atribuidas al grupo carbonato (D, G y H), gel CSH (F, L, N, I), a los sulfatos de la etringita (E), a los grupos AlO_6 y FeO_6 , al grupo AlO , y la banda perteneciente al monocarboaluminato (J) que sólo apareció en las muestras donde se ha incorporado el catalizador gastado de craqueo catalítico (10% FCCF y 20% FCCF).

Cuando se sometieron estas pastas a una disolución de **agua de mar** (Fig.4.3.7) se pudieron observar algunos cambios significativos en los espectros de FT-IR obtenidos, tanto en las pastas del cemento patrón como en las pastas donde se ha incorporó el catalizador gastado de craqueo catalítico (10% FCCF y 20% FCCF).

En primer lugar, se observó que tanto en la pasta CP como en las pastas FCCF aparece la banda del monocarboaluminato (J).

Como diferencia significativa, se detectó (Tabla 4.3.2) la aparición de una banda localizada a un número de onda alrededor de 782 cm^{-1} (L), debida a la deformación del enlace Al-O-H , y las bandas que localizadas entre $400-600 \text{ cm}^{-1}$ (N y M), son debidas a las tensiones del enlace Al-O . Estas bandas pueden ser atribuidas a la formación de la Sal de Friedel.

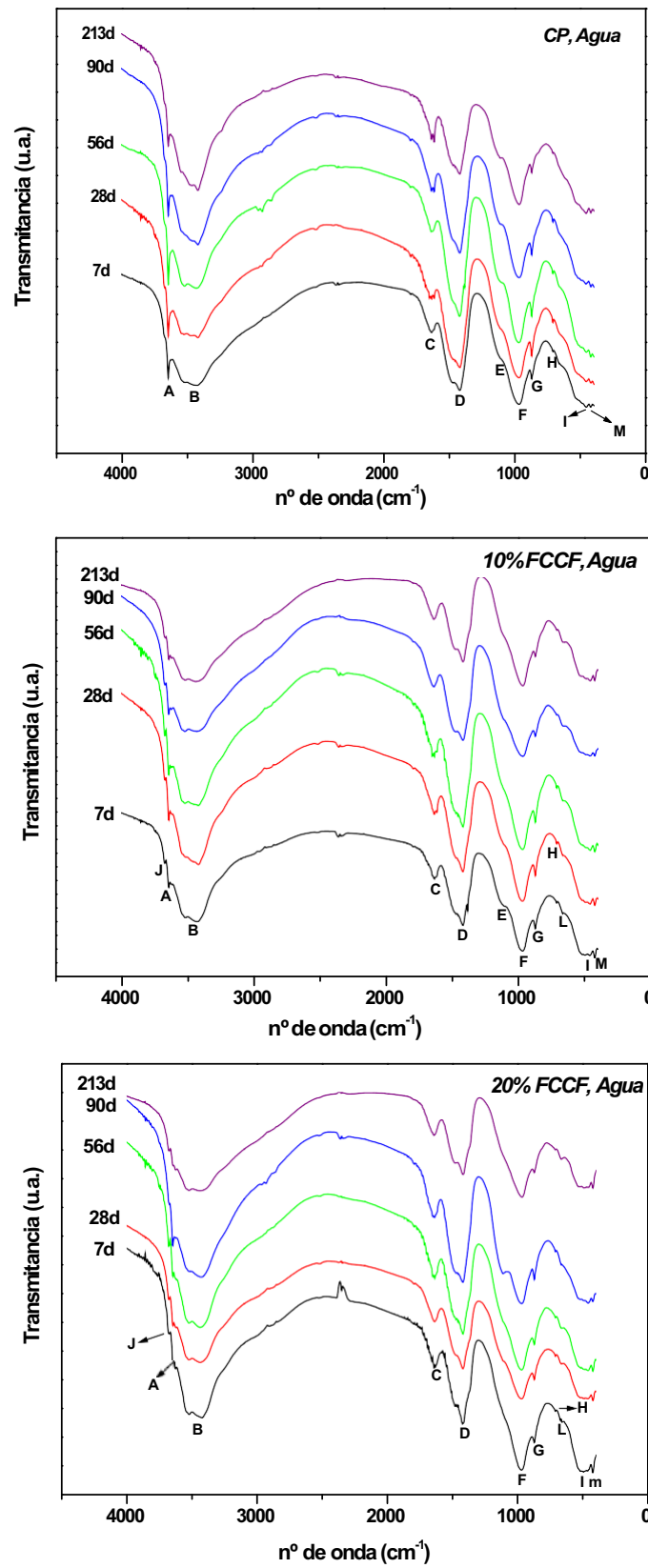


Fig. 4.3.6. Espectros FT-IR de las pastas en agua.

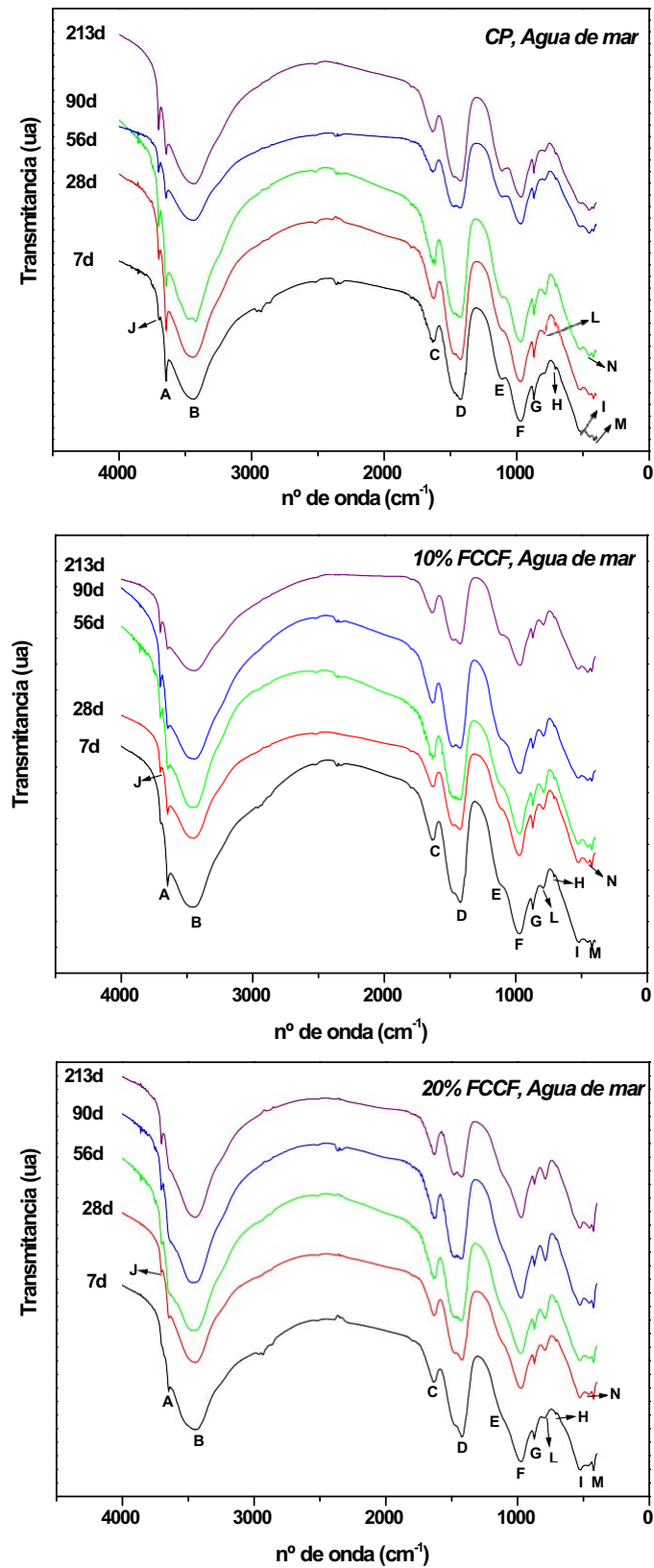


Fig. 4.3.7. Espectros FT-IR para las pastas en agua de mar.

Tabla. 4.3.1. Bandas de FT-IR (cm⁻¹) para las pastas en agua.

<i>Nº de onda (cm⁻¹)</i>			
<i>Identificación</i>	<i>CP</i>	<i>10% FCCF</i>	<i>20% FCCF</i>
A	3634	3640	3632
B	3448	3448	3446
C	1638	1640	1632
D	1420	1422	1414
E	1144	1130	1107
F	975	970	974
G	878	865	865
H	708	712	710
I	457	503	503
M	417	413	420
J	*	3672	3672

*Bandas no detectadas

Tabla. 4.3.2. Bandas de FT-IR (cm⁻¹) para las pastas en agua de mar.

<i>Nº de onda (cm⁻¹)</i>			
<i>Identificación</i>	<i>CP</i>	<i>10% FCCF</i>	<i>20% FCCF</i>
A	3651	3632	3640
B	3448	3453	3446
C	1630	1640	1632
D	1427	1422	1414
E	1124	1115	1120
F	972	970	978
G	871	868	860
H	706	703	704
I	516	526	526
M	415	421	421
L	782	793	793
N	453	462	462
J	3699	3689	3689

Tabla. 4.3.3. Bandas de FT-IR (cm⁻¹) para las pastas en cloruro sódico.

<i>Nº de onda (cm⁻¹)</i>			
<i>Identificación</i>	<i>CP</i>	<i>10% FCCF</i>	<i>20% FCCF</i>
A	3640	3640	3640
B	3448	3438	3438
C	1648	1640	1632
D	1422	1414	1422
E	1115	1124	1130
F	970	970	970
G	865	873	873
H	712	717	712
I	526	526	526
M	424	421	421
L	793	785	785
N	454	462	462

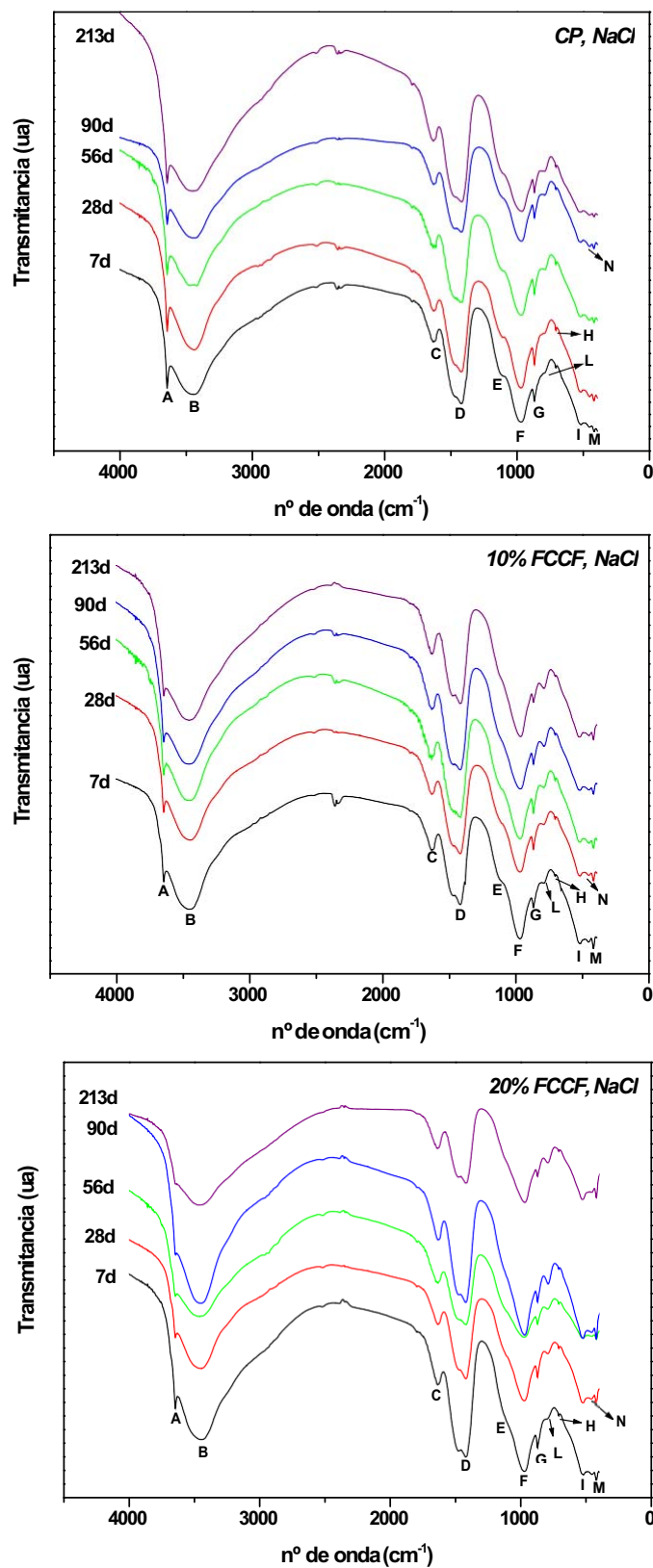


Fig. 4.3.8. Espectros FT-IR para las pastas en cloruro sódico.

Cuando las pastas bajo estudio se introdujeron en una disolución de **NaCl** (Fig. 4.3.8.) se apreció la aparición de las bandas de absorción pertenecientes a la sal de Friedel (M, L, y N), pero no apareció la banda correspondiente al monocarboaluminato (J).

En las pastas que se sumergieron en una disolución de **Na₂SO₄** (Fig. 4.3.9.) las bandas de absorción pertenecientes a los sulfatos de la etringita (E) aumentaron de intensidad con el tiempo de inmersión. Este aumento no se produjo de igual medida en aquellas pastas donde se incorporó un 20% de FCCF, donde estas bandas de absorción mantuvieron su intensidad a lo largo del tiempo de inmersión. Estos resultados están en concordancia con los obtenidos por DRX, en este caso se aprecia un aumento en la intensidad de los picos pertenecientes a la etringita, tanto en las pastas CP como en las pastas 10% FCCF, pero no en las pastas 20% FCCF.

Tabla. 4.3.4. Bandas de FT-IR (cm⁻¹) para las pastas en sulfato sódico.

<i>Nº de onda (cm⁻¹)</i>			
<i>Identificación</i>	<i>CP</i>	<i>10% FCCF</i>	<i>20% FCCF</i>
A	3640	3624	3632
B	3421	3432	3430
C	1631	1640	1640
D	1421	1422	1422
E	1106	1107	1115
F	970	970	970
G	864	873	873
H	711	712	712
I	453	450	455
M	412	417	420
J	*	3672	3672
L	*	664	664

**Bandas no detectadas*

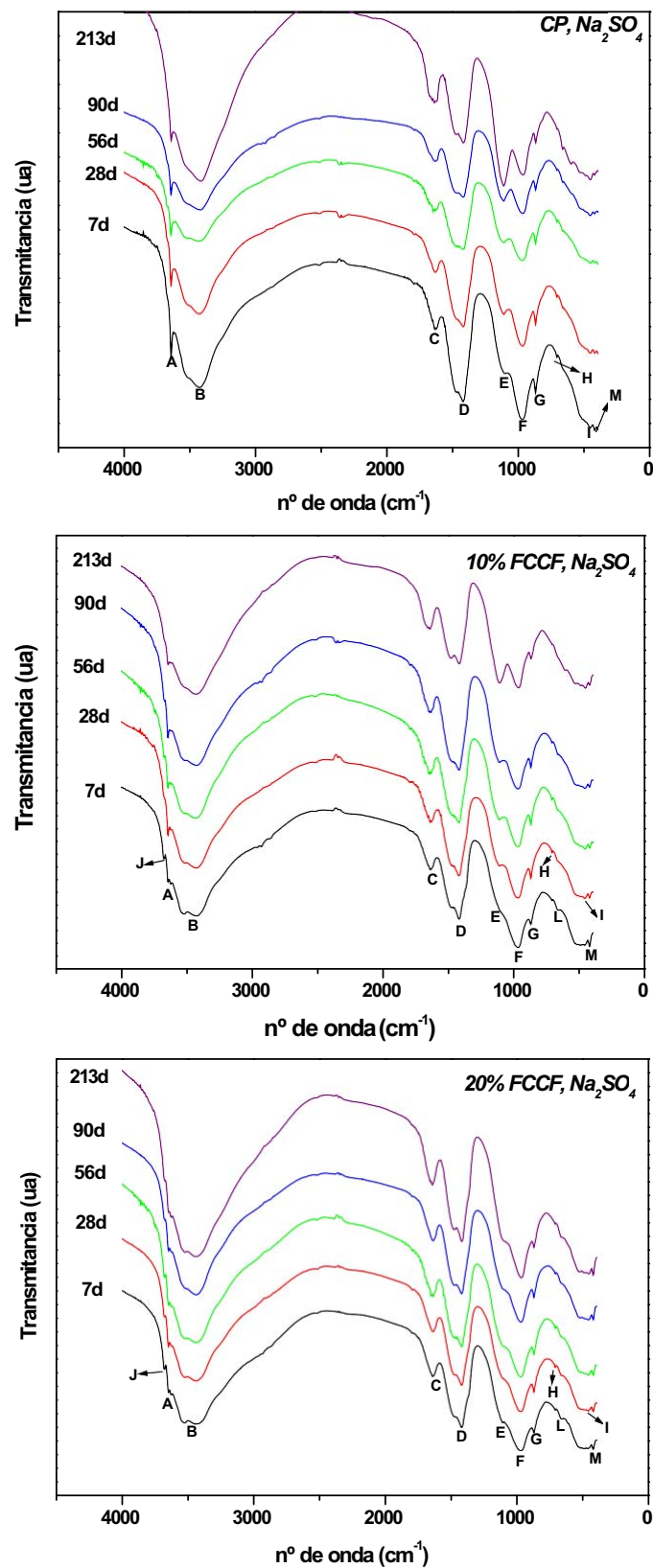


Fig. 4.3.9. Espectros FT-IR para las pastas en Na₂SO₄.

4.3.3. Estudio de los compuestos de hidratación mediante SEM-EDX en back-scattering.

Se realizó un examen por medio de microscopía electrónica BSE de las secciones transversal de las probetas sumergidas en las distintas disoluciones agresivas a los 28 días de inmersión. Esta técnica permitió el estudio de la compacidad de las pastas, y mediante un mapping de distintos elementos se pudo observar la penetración y distribución de estos iones en las pastas.

Agua

En la Fig. 4.3.10 se presentan las micrografías obtenidas de las pastas sumergidas en agua. En cuanto a la compacidad de las pastas se observó que la adición de un 10 y un 20% de FCC, mejoraron su compacidad y el borde de la probeta se encontró menos deteriorado que en la pasta de referencia.

En cuanto a la distribución mapping de los elementos químicos (Si, Ca y Al por ser los principales elementos), se observó al Si rodeado de Al y Ca en las tres muestras (CP, 10% FCCF y 20% FCCF). Cabe destacar, la mayor presencia de esferas del catalizador sin reaccionar en la muestra de 20% FCCF (Figs. 4.3.11 – 4.3.13).

Agua de mar artificial

Las muestras sometidas a una inmersión en agua de mar artificial (Fig. 4.3.14.) denotaron un mayor deterioro en la matriz frente a aquellas inmersas en agua, aunque la muestra con mayor porcentaje de catalizador presenta una matriz homogénea y compacta, y con mayor cantidad de productos de reacción.

El borde de las probetas se encontró claramente separado de la matriz cementante; mientras que ésta presenta una distribución homogénea de productos de reacción, la parte de la probeta más expuesta a la disolución agresiva está constituida por masa granular no cohesiva.

En este caso, el mapping se realizó además para los iones Si, Ca y Al, de Cl, Mg y S por ser componentes esenciales del agua de mar y por lo tanto presentes en las muestras por su acción (Fig.4.3.15 – 4.3.17).

En cuanto al Cl, se observó mayor presencia en la pasta de referencia que en aquellas pastas con catalizador. El mapping realizado para el Mg mostró que este ion se encontró en mayor concentración en el borde de las probetas que en el interior. Basándose en los resultados obtenidos por DRX, el Mg se encuentra en forma de hidróxido (brucita), lo que impide la penetración de Cl y/o S en la matriz cementante. No se acusó presencia de S en las pastas.

Cloruro Sódico

Los cloruros de los metales alcalinotérreos, que no reaccionan con la cal ni con los restantes componentes de la pasta endurecida del cemento, no son perjudiciales en sí, aunque sus soluciones concentradas pueden producir la lixiviación de la cal.

En general, se observaron matrices compactas (Fig. 4.3.18), presentando mayor compacidad la pasta 20% FCCF. Sin embargo, ésta mostró un gran deterioro en la parte de la probeta expuesta a la disolución agresiva. Este hecho, pudo ser provocado por la lixiviación de la cal, ya que en el mapping realizado (Fig. 4.3.21.) denota mayor concentración de Ca en esta zona.

Sulfato sódico

El sulfato sódico, muy soluble, produce una degradación en las pastas por formación de yeso y etringita expansiva. Los geles CSH, menos sensibles que la portlandita, no se ven afectados directamente por este sulfato, pero sí son susceptibles de descomponerse en una segunda fase por lixiviación parcial de su cal y posterior formación de yeso.

En este caso, Fig. 4.3.22., las matrices presentaron menor compacidad que aquellas pastas inmersas en las disoluciones anteriores. La parte de las probetas expuesta a la disolución agresiva ha perdido la cohesión entre sus componentes. La pasta de referencia, CP, presentó menor compacidad en su interior, pero su superficie no se vió tan deteriorada. La probeta con una adición de un 20% FCCF presentó alta compacidad.

En el mapping realizado sobre estas matrices, Fig. 4.3.25, se observó, principalmente que la menor penetración de S fue en la matriz de la pasta 20% FCCF.

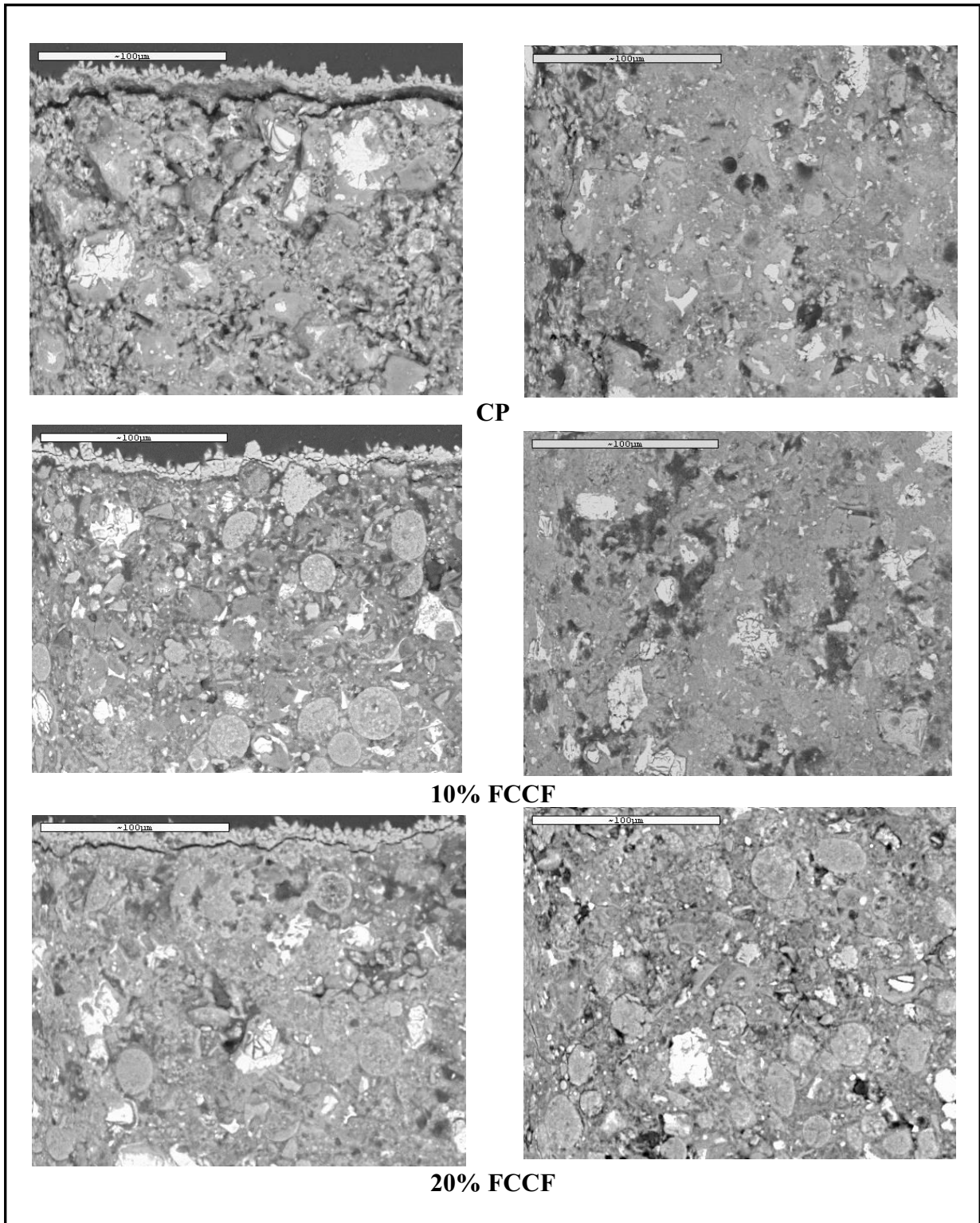


Fig. 4.3.10. Aspecto del borde y centro de las probetas de las pastas estudiadas en H₂O.

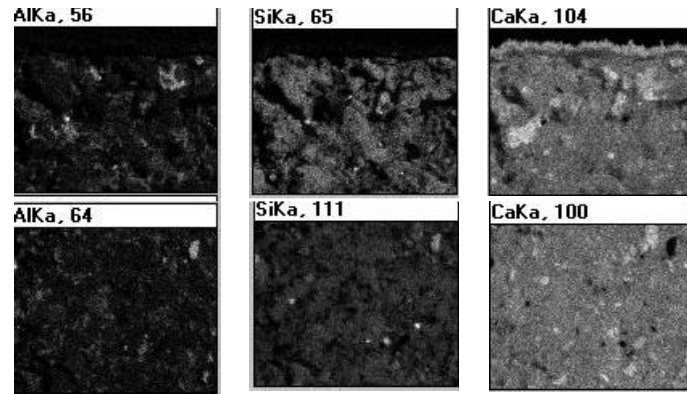


Fig. 4.3.11. Mapeo de los distintos iones de CP en agua, borde de la probeta (imágenes superiores), centro de las probetas (inferiores).

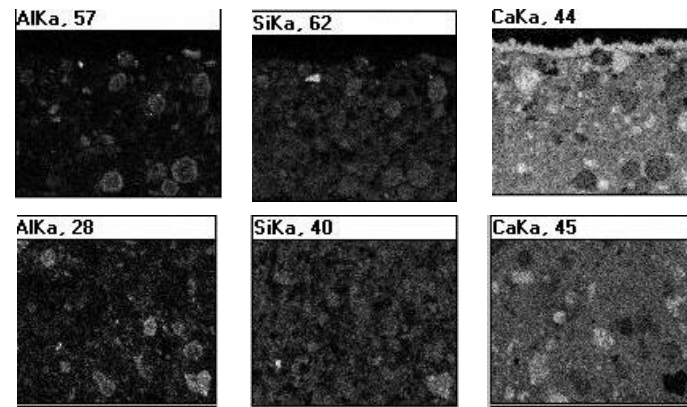


Fig. 4.3.12. Mapeo de los distintos iones de 10% FCCF en agua, borde de la probeta (imágenes superiores), centro de las probetas (inferiores).

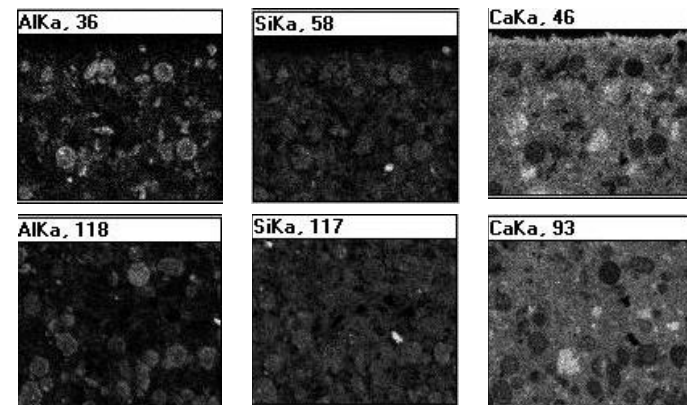


Fig. 4.3.13. Mapeo de los distintos iones de 20% FCCF en agua, borde de la probeta (imágenes superiores), centro de las probetas (inferiores).

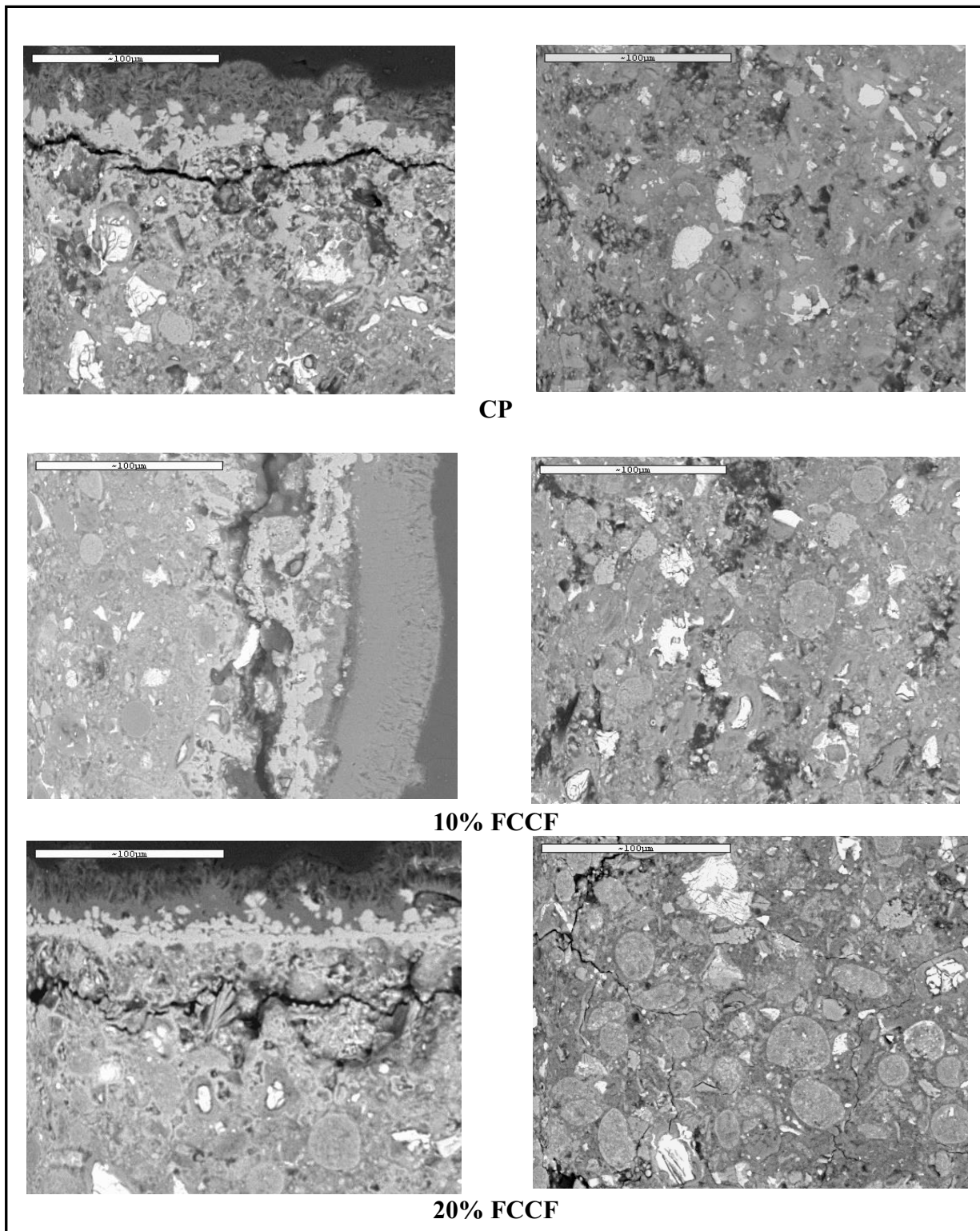


Fig. 4.3.14. Aspecto del borde y centro de las probetas de las pastas estudiadas en agua de mar.

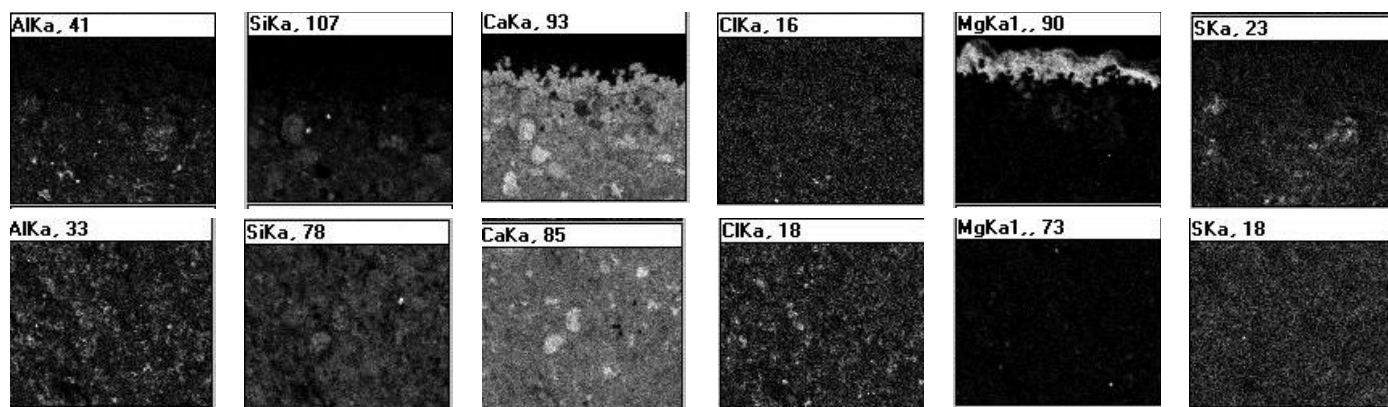


Fig. 4.3.15. Mapeo de los distintos iones en CP agua de mar, borde de la probeta (imágenes superiores), centro de las probetas (inferiores).

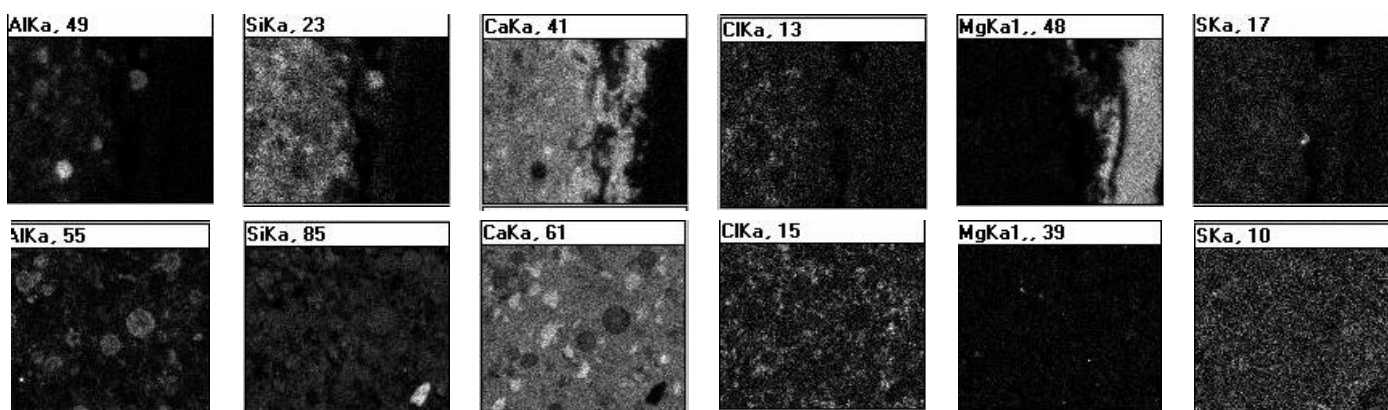


Fig. 4.3.16. Mapeo de los distintos iones en 10% FCCF agua de mar, borde de la probeta (imágenes superiores), centro de las probetas (inferiores).

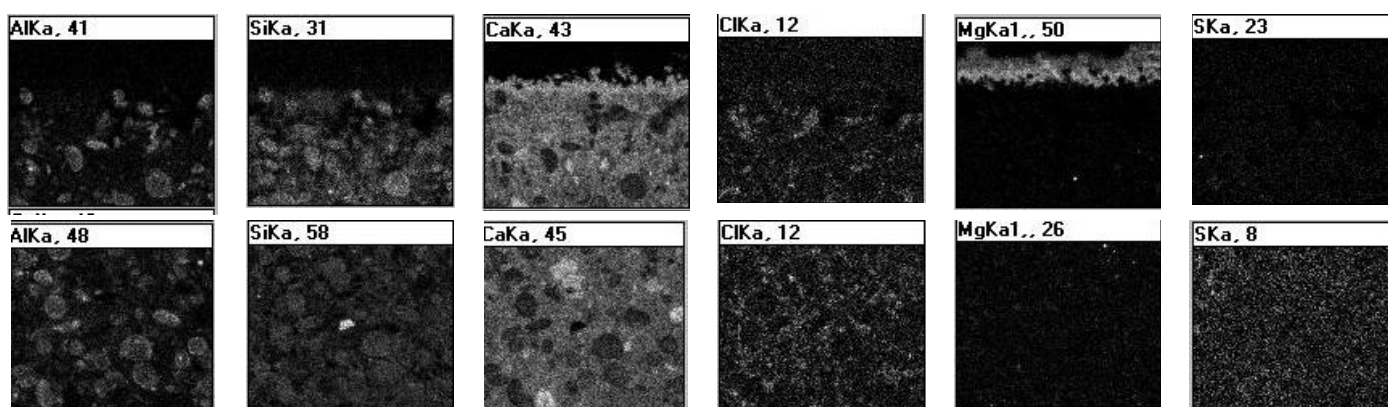


Fig. 4.3.17. Mapeo de los distintos iones en 20% FCCF agua de mar, borde de la probeta (imágenes superiores), centro de las probetas (inferiores).

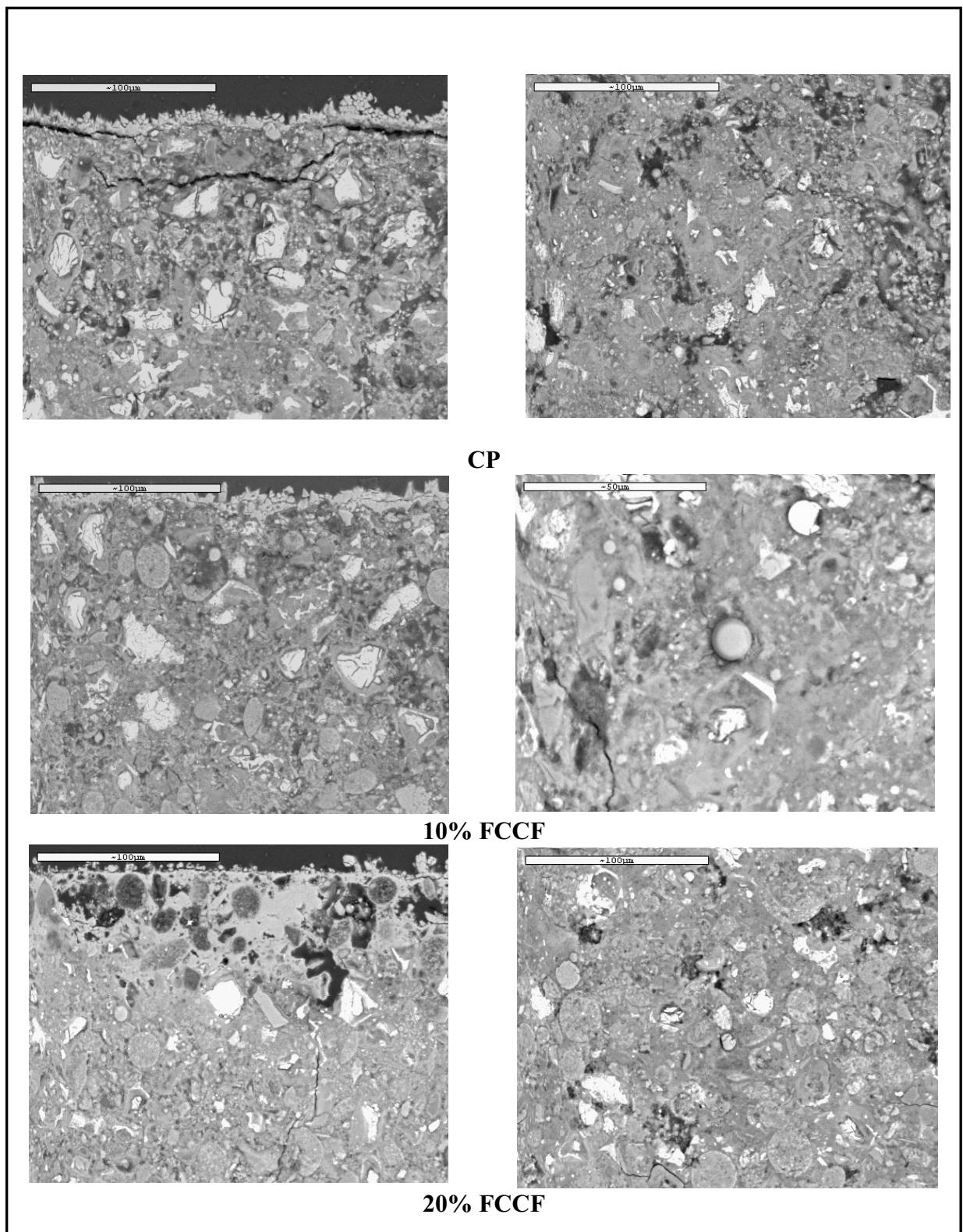


Fig. 4.3.18. Aspecto del borde y centro de las probetas de las pastas estudiadas en NaCl.

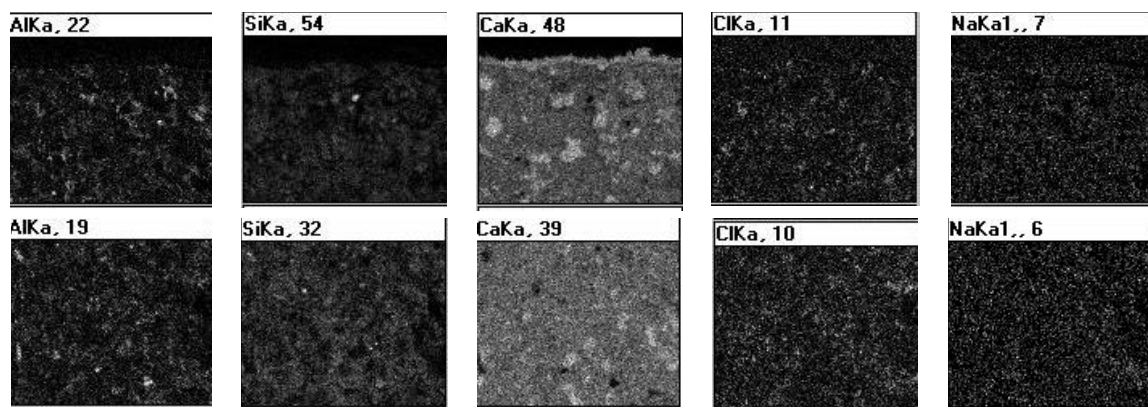


Fig. 4.3.19. Mapeo de los distintos iones en CP ClNa, borde de la probeta (imágenes superiores), centro de las probetas (inferiores).

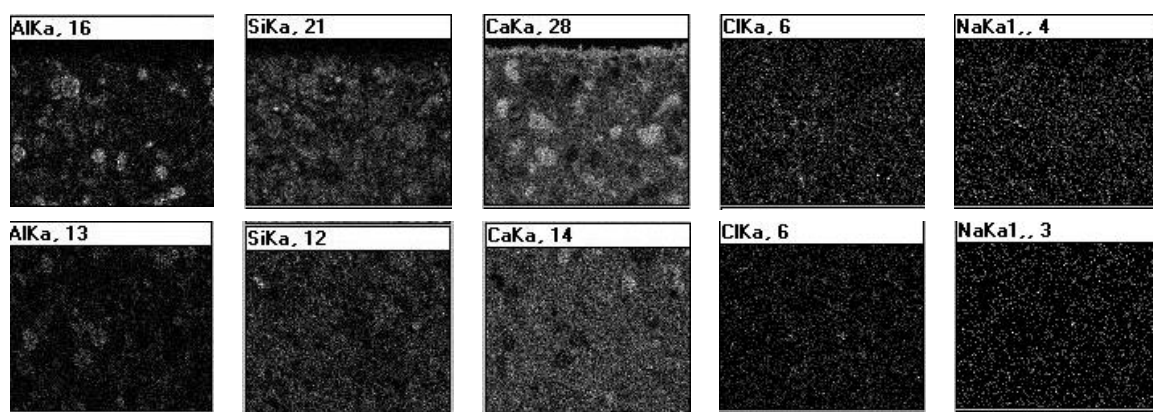


Fig. 4.3.20. Mapeo de los distintos iones en 10% FCCF ClNa, borde de la probeta (imágenes superiores), centro de las probetas (inferiores).

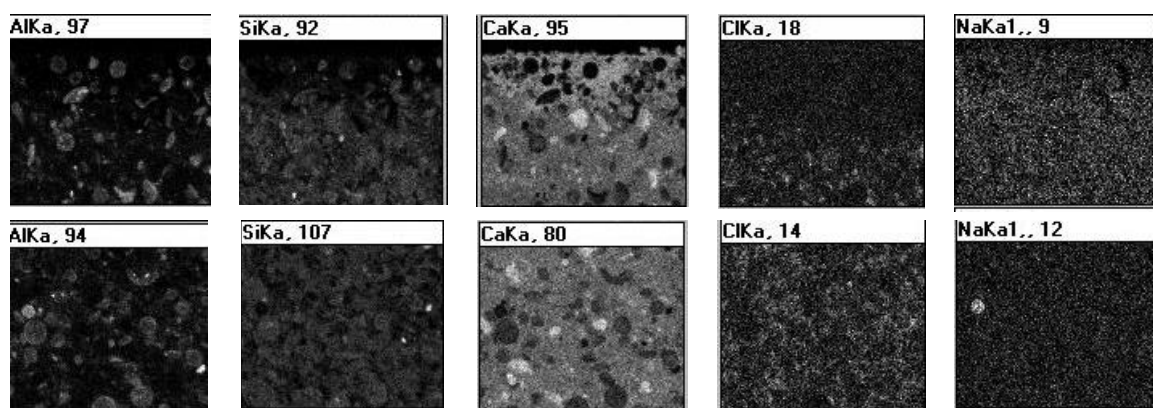


Fig. 4.3.21. Mapeo de los distintos iones en 20% FCCF ClNa, borde de la probeta (imágenes superiores), centro de las probetas (inferiores).

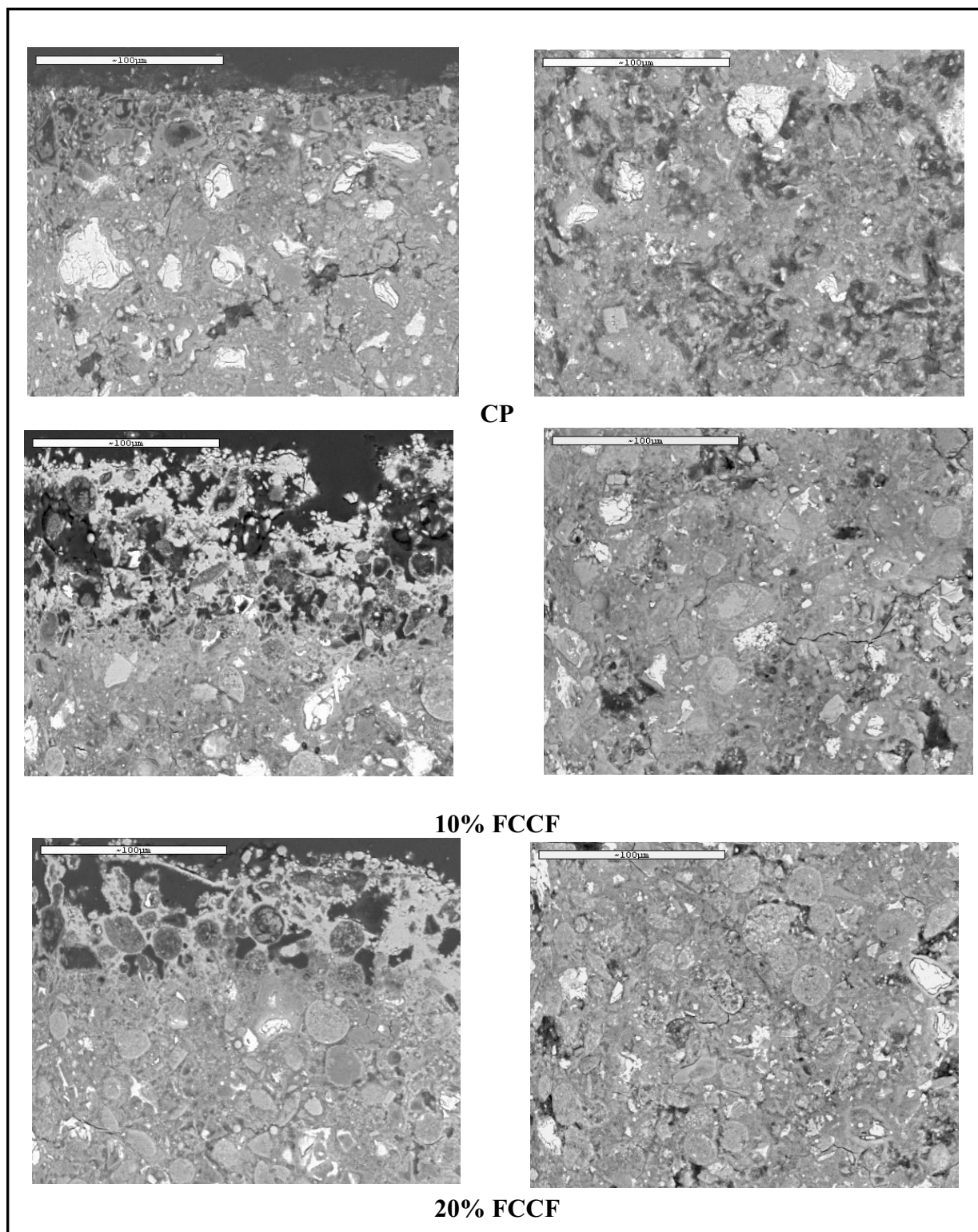


Fig. 4.3.22. Aspecto del borde y centro de las probetas de las pastas estudiadas en Na_2SO_4 .

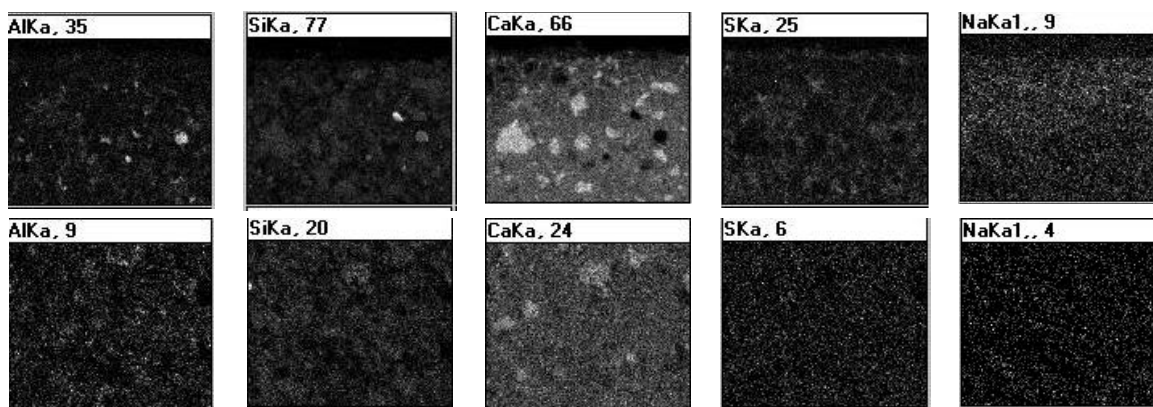


Fig. 4.3.23. Mapeo de los distintos iones CP en Na_2SO_4 , borde de la probeta (imágenes superiores), centro de las probetas (inferiores).

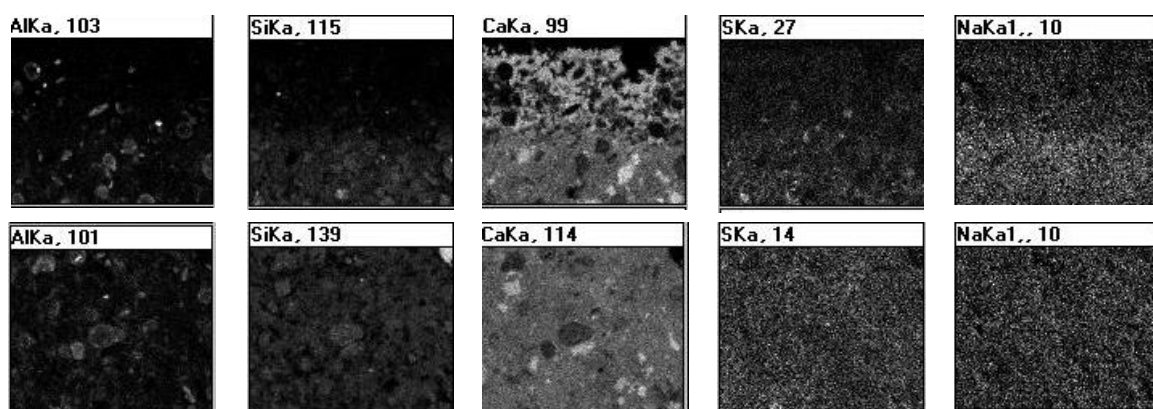


Fig. 4.3.24. Mapeo de los distintos iones en 10% FCCF en Na_2SO_4 , borde de la probeta (imágenes superiores), centro de las probetas (inferiores).

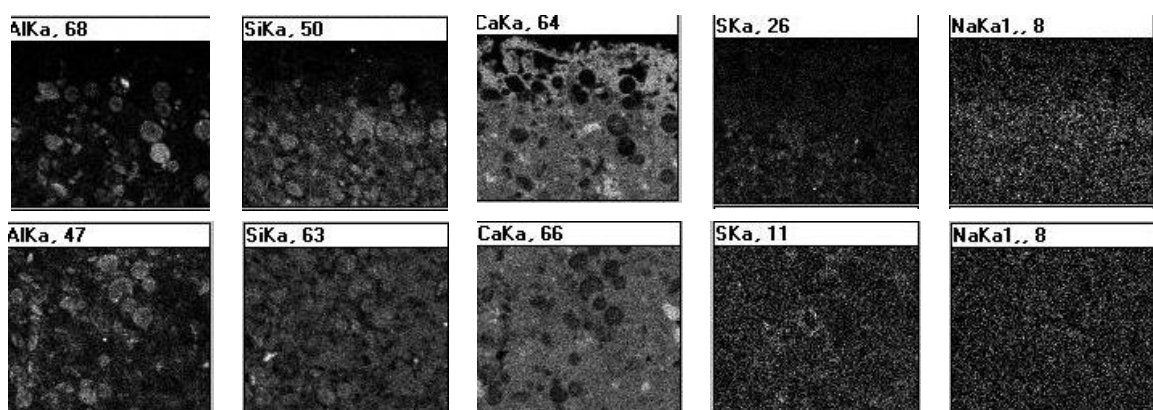


Fig. 4.3.25. Mapeo de los distintos iones en 20% FCCF Na_2SO_4 , borde de la probeta (imágenes superiores), centro de las probetas (inferiores).

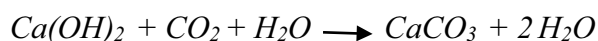
4.3.4. Estudio de la variación de peso de las pastas.

La Figura 4.3.26 muestra las variaciones de peso (%) de las distintas pastas estudiadas (CP, 10% FCCF y 20% FCCF) en las diferentes disoluciones agresivas, con el fin de observar la influencia del medio agresivo sobre dichas pastas. La Figura 4.3.27 recoge las variaciones de peso (%) que experimentaron las pastas en cada medio agresivo con objeto de observar el efecto de la adición en las distintas disoluciones.

En la Fig. 4.3.26 se puede observar que la pasta de referencia (100% CP) no mostró una variación de peso significativa ($\pm 2,5\%$), comparado con su peso inicial, en las disoluciones de agua, NaCl y Na₂SO₄. Las pastas elaboradas con la adición del 10% FCCF y del 20% FCCF, tampoco experimentaron una variación de peso significativa en ninguna de las disoluciones seleccionadas ($\pm 2\%$).

Sin embargo, cuando las pastas se sumergieron en una disolución de agua de mar, tanto la pasta de referencia (100% CP) como las pastas con catalizador sufrieron un aumento de peso comparado con el peso inicial de las mismas. Este aumento de peso pudo deberse a la acción del CO₂, MgSO₄ y MgCl₂ cuyos mecanismos de acción se explican a continuación:

. *Acción del CO₂*

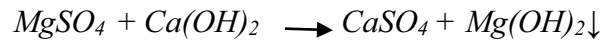


Si el agua, que contiene ácido carbónico se infiltra en la matriz, tiene lugar a una serie de fenómenos que puede describirse de la siguiente manera: Al comenzar la infiltración, el agua que contiene el ácido carbónico se satura de bicarbonato cálcico y ataca a la pasta de cemento endurecida. El bicarbonato es eliminado por el agua, que termina por dejar tan sólo los compuestos desunidos resultantes de la destrucción de la pasta de cemento: sílice, alúmina y óxido de hierro. Durante el proceso, la solución saturada de bicarbonato se pone en contacto con el hidróxido cálcico y como consecuencia precipita el carbonato cálcico.

El carbonato cálcico precipita en la forma de aragonito o calcita que se traduce en un recubrimiento y consecuentemente se produce un aumento de peso de las probetas.

. Acción del $MgSO_4$

El sulfato magnésico puede dar lugar a una reacción de intercambio iónico entre el magnesio y el calcio de la portlandita:



El resultado de esta reacción de intercambio iónico es yeso, que es un producto expansivo, e hidróxido de magnésico que precipita formando un recubrimiento sobre la superficie de las pastas. Por otro lado, cuando el ión magnesio está presente en el agua en pequeña cantidad y no llega al interior de la matriz, sino que permanece en la superficie del mismo, se forma el $Mg(OH)_2$ insoluble, que impide ataques posteriores.

. Acción del $MgCl_2$

La acción del cloruro magnésico produce una reacción de intercambio iónico, que tiene como productos de reacción el cloruro cálcico, el cual es soluble y se puede eliminar por deslavado o lixiviación, y el hidróxido magnésico que precipita formando un recubrimiento.



Tras los resultados obtenidos en el mapping realizado en las pastas estudiadas se denotó una alta presencia del Mg en la superficies de las pastas, pudiéndose afirmar que el aumento de peso es producido por la formación de un recubrimiento de $Mg(OH)_2 \downarrow$.

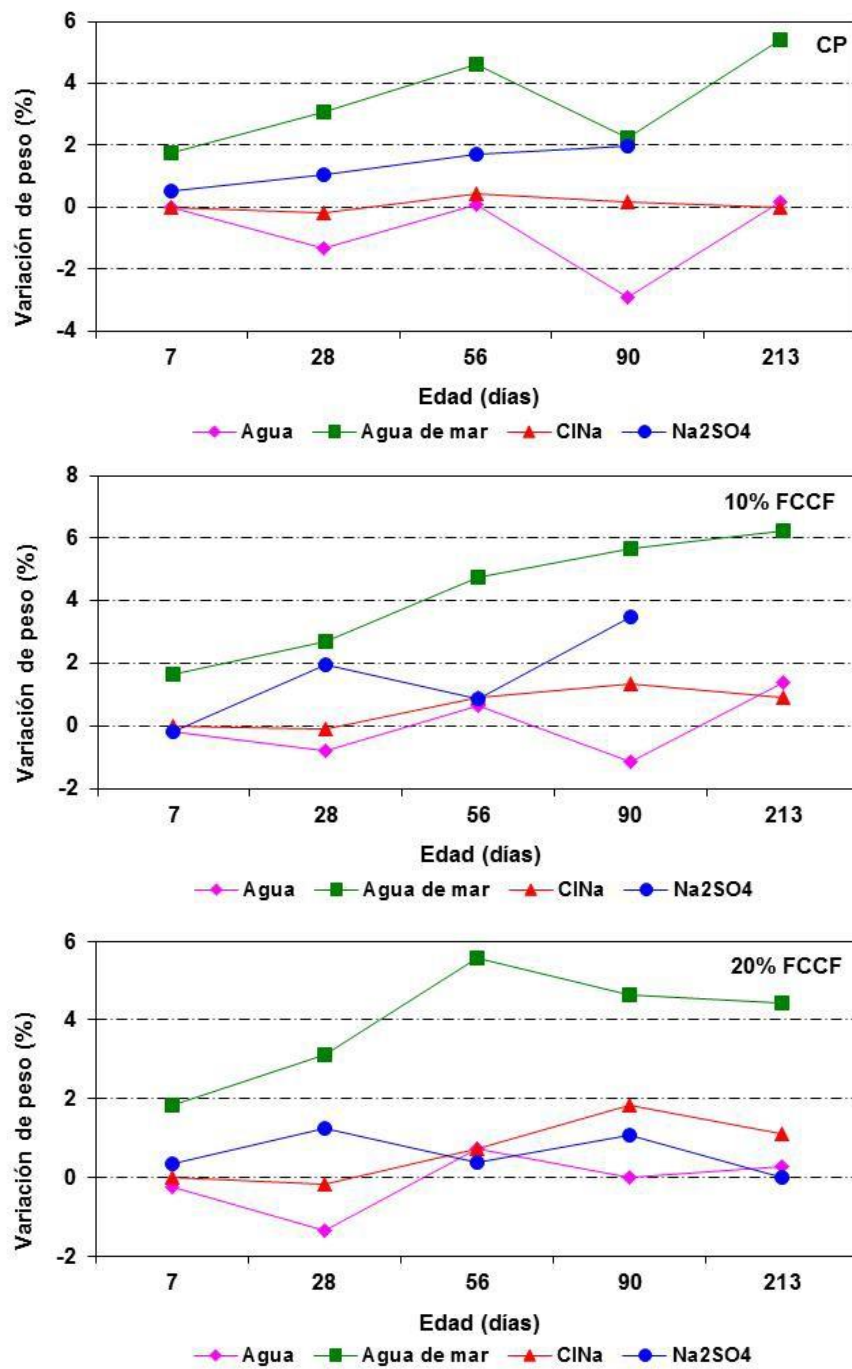


Fig. 4.3.26. Variación de peso para la pastas en las distintas disoluciones agresivas.

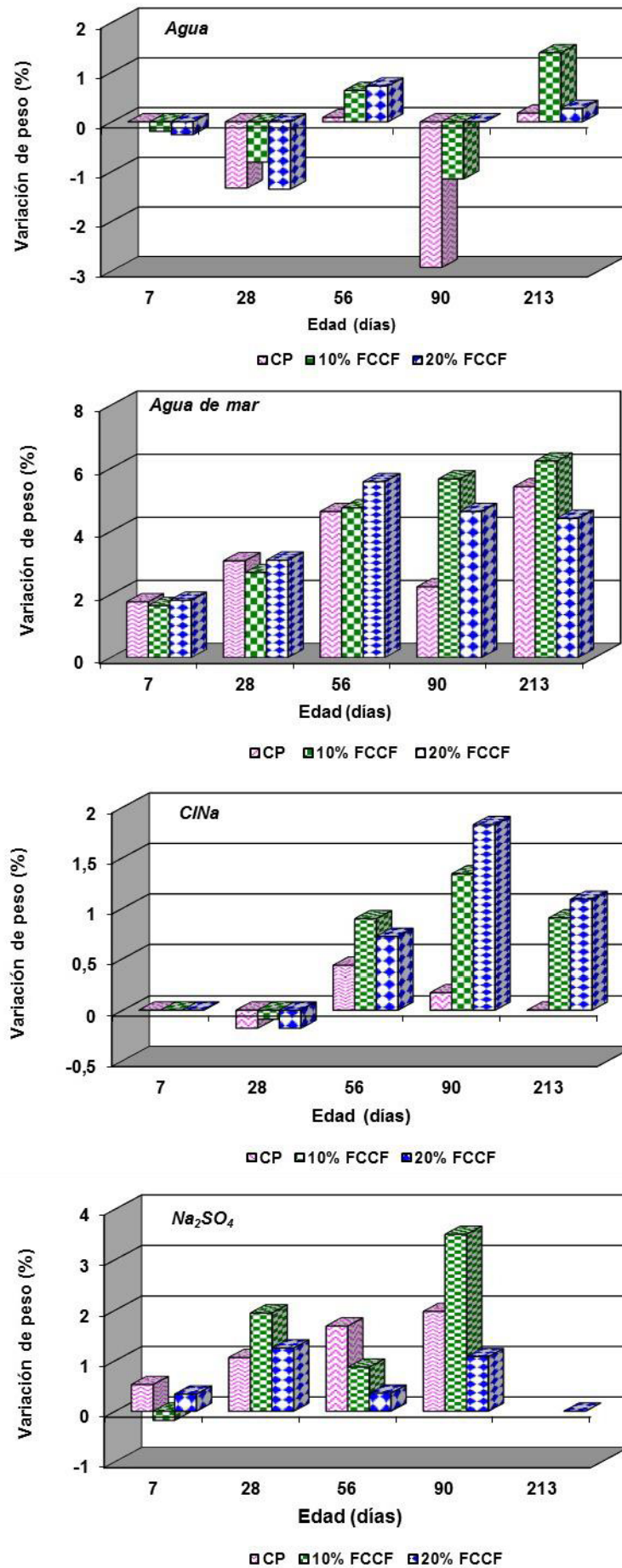


Fig. 4.3.27. Variación de peso para las distintas pastas en las diferentes disoluciones.

Después de 90 días de ensayo, se observó un deterioro progresivo de las pastas de 100% CP y 10% FCCF sumergidas en la disolución de Na_2SO_4 , llegándose a romper algunas de las probetas expuestas a este disolución agresiva. Se apreció que las aristas y esquinas de estas probetas se abrieron progresivamente (Fig.4.3.28), llegándose a romper pasados los 90 días de inmersión. Esto fue debido a la formación de compuestos expansivos, como resultado de la reacción entre los silicatos cálcicos presentes y los sulfatos de la disolución agresiva, formándose etringita, compuesto altamente expansivo.

Este hecho se ha corroborado por los estudios realizados mediante DRX y FT-IR sobre estas pastas, como se ha expuesto anteriormente Tanto los picos de DRX y las bandas de absorción de FT-IR pertenecientes a los sulfatos de la etringita aumentaron su intensidad con el tiempo de inmersión, lo que denota mayor formación de este compuesto expansivo, y por su efecto el causante de las grietas, delaminaciones y finalmente roturas de estas pastas. Este deterioro progresivo no se ha observado en las pastas 20% FCCF.

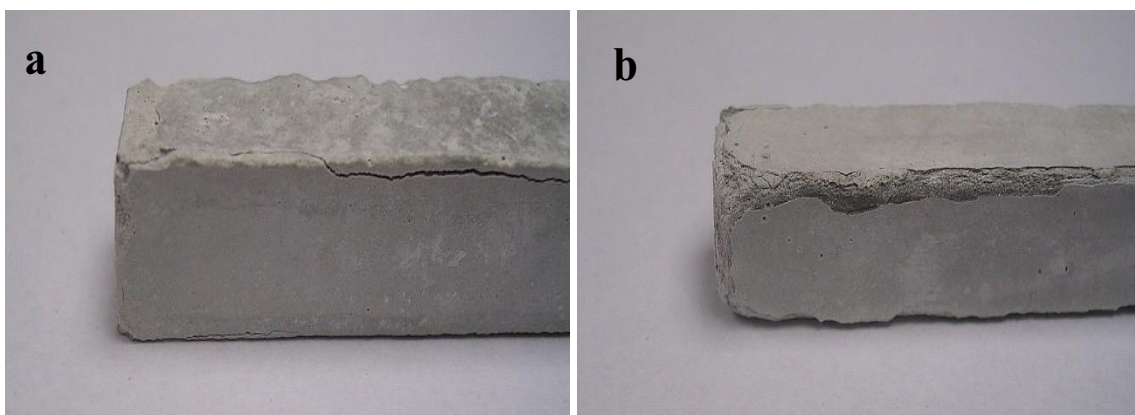


Fig. 4.3.28. Detalle de las esquinas a. CP y b. 10% FCCF, expuestas a una disolución de Na_2SO_4 a 90 días.

En la Fig.4.3.27 se representa la ganancia de peso de las tres pastas estudiadas, CP, 10% FCCF y 20% FCCF, en las diferentes disoluciones agresivas. De nuevo se observó, que aquellas probetas expuestas a una disolución de agua de mar son las que experimentan mayor ganancia de peso; mientras que en las otras disoluciones las probetas no experimentan una variación de peso acusada.

4.3.5. Estudio de las resistencias mecánicas.

En la Tabla 4.3.5 se exponen los resultados obtenidos para las medidas de las resistencias a flexotracción de las pastas sumergidas en las distintas disoluciones agresivas y a distintas edades, 7, 28, 56, 90 y 213 días. La Fig. 4.3.30 muestra las resistencias a flexotracción para el CP y para las pastas, 10 y 20% de FCCF.

En general, se puede decir que las resistencias a flexotracción obtenidas para las disoluciones de **agua** y **NaCl** no tienen variaciones significativas a lo largo del tiempo de inmersión. Del mismo modo, se observó que la adición del catalizador gastado de craqueo catalítico no tuvo ninguna influencia destacable en dichas resistencias con respecto a la pasta de referencia (CP).

Las pastas sumergidas en **agua de mar**, experimentaron mayores resistencias que aquellas pastas sumergidas en agua y NaCl. En esta disolución agresiva, las pastas CP son las que presentan mayores valores de resistencias, seguidas de las pastas 10% FCCF y 20% FCCF; experimentando un ligero aumento con el tiempo de inmersión. Las resistencias de las pastas con adición de 10% FCCF no tuvieron una variación significativa a lo largo del tiempo de ensayo; mientras que las resistencias de las pastas 20% FCCF, disminuyeron a partir de los 7 días de inmersión para después mantenerse prácticamente constante.

Finalmente, cuando las probetas se sumergieron en una disolución de **Na₂SO₄**, se observó que el CP aumentó su valor de resistencia progresivamente hasta los 56 días de ensayo, y a partir de esta edad, las resistencias cayeron bruscamente a la edad de 90 días. De igual modo ocurrió con las probetas con un 10% de adición de FCCF, pero en este caso, las resistencias aumentan progresivamente con el tiempo de inmersión. A partir de los 90 días, se observó un deterioro visual de dichas pastas llegando a desintegrarse antes de los 213 días de inmersión (Fig. 4.3.29). En las probetas elaboradas con un 20% de FCCF se observó una gran variación de los datos de resistencias, pero es el único cemento que mantuvo su integridad hasta el final del tiempo de exposición, manteniendo sus resistencias con valores superiores por encima de los 7 días de curado. En este caso, no se vio ninguna alteración en las superficies de las mismas.



Fig.4.3.29. Izda.: Aspecto de las pastas a 213 días de inmersión en las diferentes disoluciones agresivas. Dcha.: Detalle de la pasta 10% FCCF desintegrada a los 213 días de inmersión en Na₂SO₄.

Tabla 4.3.5. Resistencias a flexotracción (Mpa).

Edad (días)	Muestra	H ₂ O	H ₂ O mar	NaCl	Na ₂ SO ₄
7	CP	5,68	9,05	5,54	10,10
	10% FCCF	6,75	8,08	5,22	8,73
	20% FCCF	4,52	9,00	5,73	7,54
28	CP	4,63	9,99	5,29	15,63
	10% FCCF	5,29	7,35	4,39	15,45
	20% FCCF	4,17	5,46	5,54	15,00
56	CP	5,58	10,27	5,88	16,68
	10% FCCF	5,46	8,19	4,72	14,32
	20% FCCF	5,70	3,74	4,43	9,30
90	CP	5,49	15,31	6,02	6,15
	10% FCCF	4,18	9,25	6,94	20,78
	20% FCCF	3,26	3,58	4,06	19,30
213	CP	6,14	11,44	4,74	*
	10% FCCF	5,39	6,99	3,53	*
	20% FCCF	5,44	4,84	2,90	9,24

**Estas probetas se rompieron antes de la edad de 213d.*

Mediante el denominado índice de Koch-Steinnegger (Koch y col.1960) se establece la resistencia a sulfatos, a través del cociente entre el valor de la resistencia a flexotracción a la edad de 56 días en cada disolución agresiva y el valor obtenido en agua a la misma edad. Para considerar que una pasta es resistente a un determinado medio agresivo, dicho índice tiene que ser igual o superior al 70%.

De acuerdo con la metodología de Koch-Steinnegger (Koch y col.1960), las probetas con una adición del 10 y del 20% de FCCF son resistentes a sulfatos, ya que el cociente entre la resistencia a flexotracción de la muestra en Na_2SO_4 y la resistencia a flexotracción de la misma muestra en H_2O de referencia fue igual o superior al 70%.

Si se aplica este índice a todas las disoluciones agresivas, se puede decir que los cementos mezcla fabricados con este subproducto industrial no son sólo resistentes a sulfatos sino que además lo son al agua de mar y a NaCl . Una excepción corresponde a las probetas con un 20% de FCCF en una disolución de agua de mar, cuyo índice de Koch-Steinnegger no supera el 70% (65,5%), como se ve en la Tabla 4.3.6.

Tabla 4.3.6. Índices de Koch-Steinnegger para las distintas disoluciones

Disolución/Adición	10% FCCF	20% FCCF
H_2O mar	150,0	65,6
NaCl	86,4	77,7
Na_2SO_4	262,3	163,2

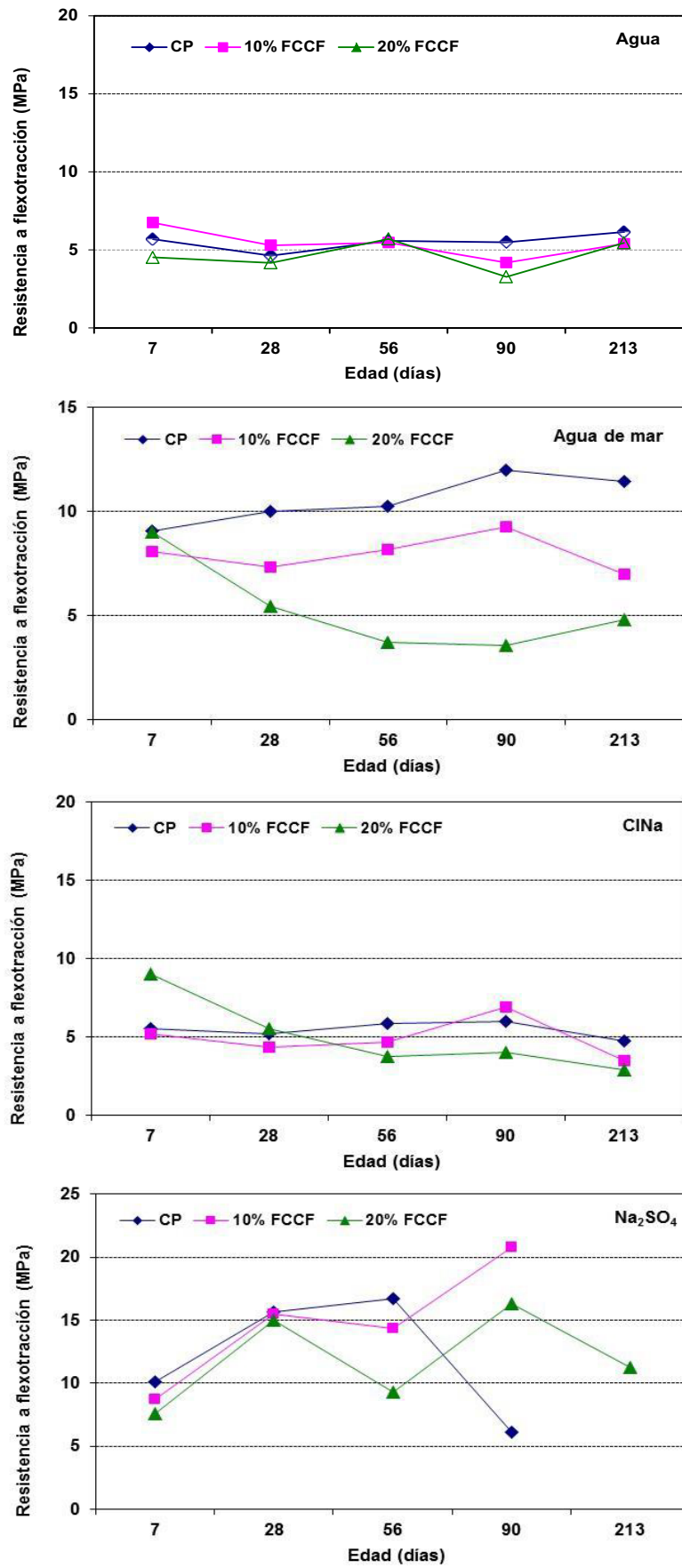


Fig. 4.3.30. Resistencias a flexotracción para distintas pastas en las diferentes disoluciones.

En la Tabla 4.3.7 y en la Figura 4.3.31 se muestran los resultados obtenidos para las resistencias a compresión del CP y para los dos porcentajes de adición del 10 y 20% de FCCF, hasta los 213 días de inmersión.

Al igual que para las resistencias a flexotracción, cuando se sumergieron en **agua** y **NaCl**, los valores de resistencias a compresión de los tres cementos mostraron tendencias similares. Únicamente se observó un ligero aumento de estas resistencias en las pastas inmersas en **agua de mar** a partir de los 90 días.

Las pastas CP y 10% FCCF en contacto con la disolución de Na_2SO_4 , como se ha comentado anteriormente, sufrieron un deterioro progresivo a partir de los 90 días de inmersión. Este hecho no ocurrió con aquellas pastas con una adición de un 20% de FCCF, donde las resistencias a compresión a los 213 días de inmersión fueron ligeramente superiores al de las probetas en NaCl y agua de mar.

En cuanto a la influencia de la adición, a la vista de los resultados obtenidos no se observó una tendencia clara de su efecto en el comportamiento mecánico, aunque en las muestras sumergidas en la disolución de Na_2SO_4 , la influencia de un 20% de catalizador fue mas clara, manteniéndose sus dimensiones y resistencias hasta los 213 días de ensayo.

Tabla 4.3.7. Resistencias a compresión (Mpa)

Edad (días)	Muestra	H ₂ O	H ₂ O mar	NaCl	Na ₂ SO ₄
7	CP	37,90	38,84	51,02	50,36
	10% FCCF	35,90	44,09	44,78	47,73
	20% FCCF	48,68	36,77	33,95	54,94
28	CP	43,24	39,64	53,26	46,59
	10% FCCF	55,20	37,38	46,92	48,23
	20% FCCF	49,48	45,31	58,01	55,87
56	CP	56,79	35,70	55,18	59,61
	10% FCCF	54,17	37,70	55,15	58,48
	20% FCCF	58,31	41,98	46,26	61,44
90	CP	60,99	48,94	44,40	50,59
	10% FCCF	50,71	36,23	50,24	59,70
	20% FCCF	54,15	47,42	48,93	55,98
213	CP	57,64	52,26	55,04	*
	10% FCCF	57,21	48,76	46,95	*
	20% FCCF	56,64	50,32	53,11	55,04

**Estas probetas se rompieron antes de la edad de 213d,*

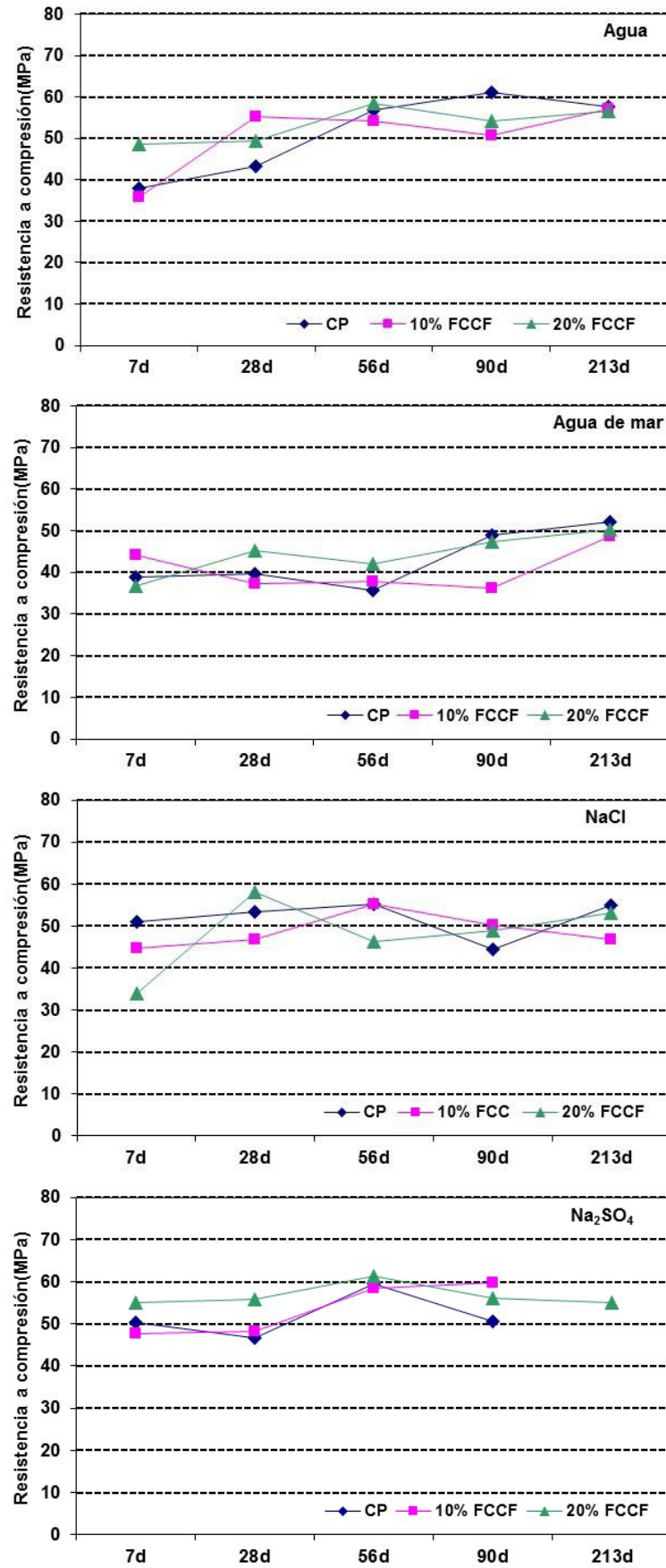


Fig. 4.3.31. Resistencias a compresión para distintas pastas en las diferentes disoluciones.

4.3.6. Estudio de las porosidades de las pastas.

Para conocer con detalle la influencia de las diferentes disoluciones agresivas en la estructura porosa, se estudió la evolución de la porosidad total y parcial (entre 5 y $0,01\mu\text{m}$ y por debajo de $0,01\mu\text{m}$) en función del tiempo de exposición.

La Figura 4.3.32 muestra la variación de la porosidad total para las diferentes pastas estudiadas (100% CP, 10% FCCF y 20% FCCF) en las diferentes disoluciones agresivas; mientras que las Figuras 4.3.33 y 4.3.34 recogen la evolución de la porosidad capilar ($5-0,01\mu\text{m}$) y la porosidad de gel ($\leq 0,01\mu\text{m}$) respectivamente.

En cuanto a la porosidad total (Fig.4.3.32), se observó que en la disolución de referencia las pastas 100% CP y 10% FCCF, la porosidad total disminuyó ligeramente con el tiempo de curado. Sin embargo, en las pastas con 20% de FCCF la porosidad total no tuvo variaciones significativas; mostrando porosidades totales entre 22-23%, aunque disminuyeron ligeramente a los 213 días. En ambos casos (10 y 20% FCCF), se observó un ligero aumento de la porosidad total con respecto a la pasta de referencia al final del tiempo de ensayo.

El mismo fenómeno ocurrió cuando las pastas 100% CP y 10% FCCF fueron sometidas a la acción de NaCl y Na₂SO₄. Las porosidades totales disminuyen con el tiempo de curado. Del mismo modo que en el agua de referencia, las pastas 20% FCCF mantienen una porosidad total similar a lo largo de todo el tiempo de curado, con variaciones en la porosidad total entre 21,25-24,68 % en NaCl, y entre 21,18-23,29% en una disolución de Na₂SO₄. No se pudo determinar la porosidad total a los 213d para CP y 10% FCCF puesto que éstas pastas se deterioraron antes del término del ensayo. Cuando las pastas estuvieron inmersas en una disolución de agua de mar, las pastas 100% CP mostraron una porosidad total similar (21,22-23,78%) durante todo el periodo de ensayo. En las pastas con un 10% de FCCF no se observaron variaciones significativas con el tiempo de curado, y en aquellas pastas con un 20% de FCCF, su porosidad total disminuyó con el tiempo de curado. En este caso, las pastas con el catalizador gastado presentaron una porosidad total inferior que las pastas de referencia al término de los 213 días de inmersión.

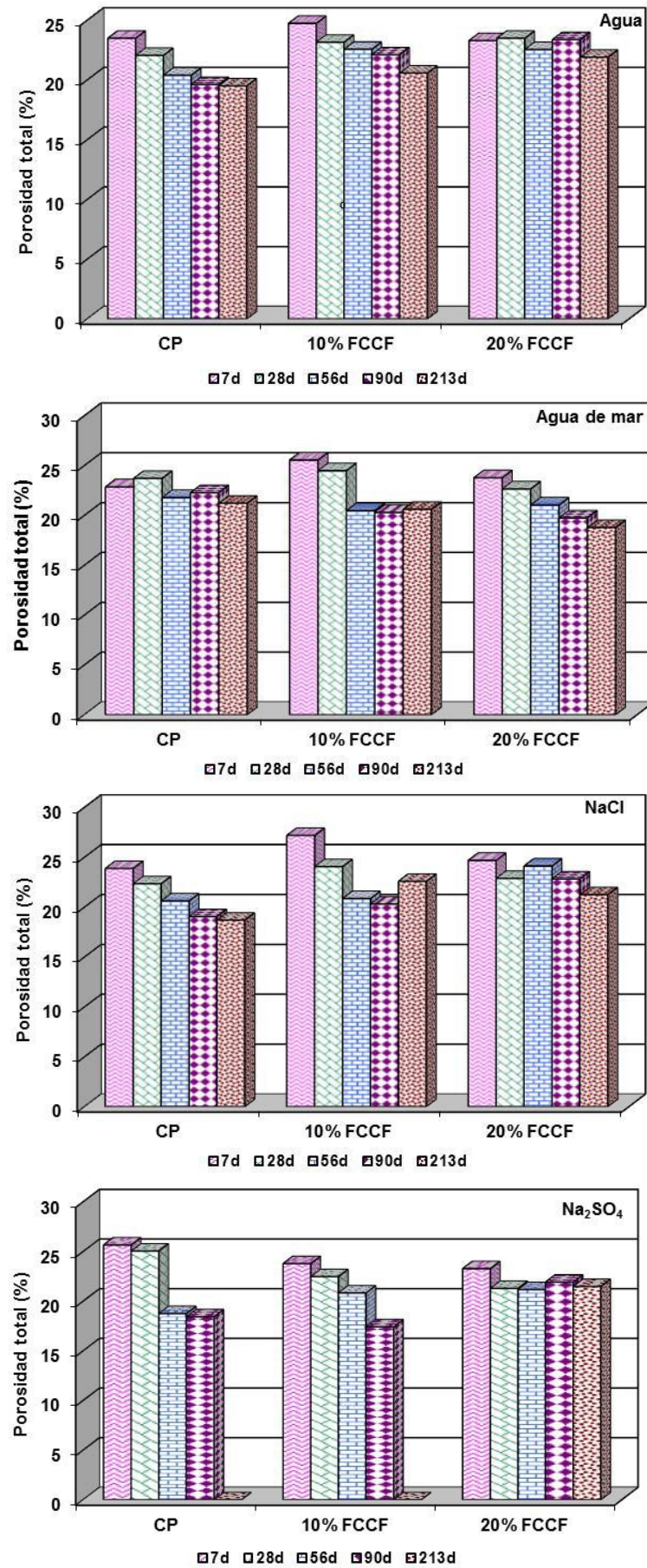


Fig. 4.3.32. Porosidades totales en las diferentes disoluciones agresivas.

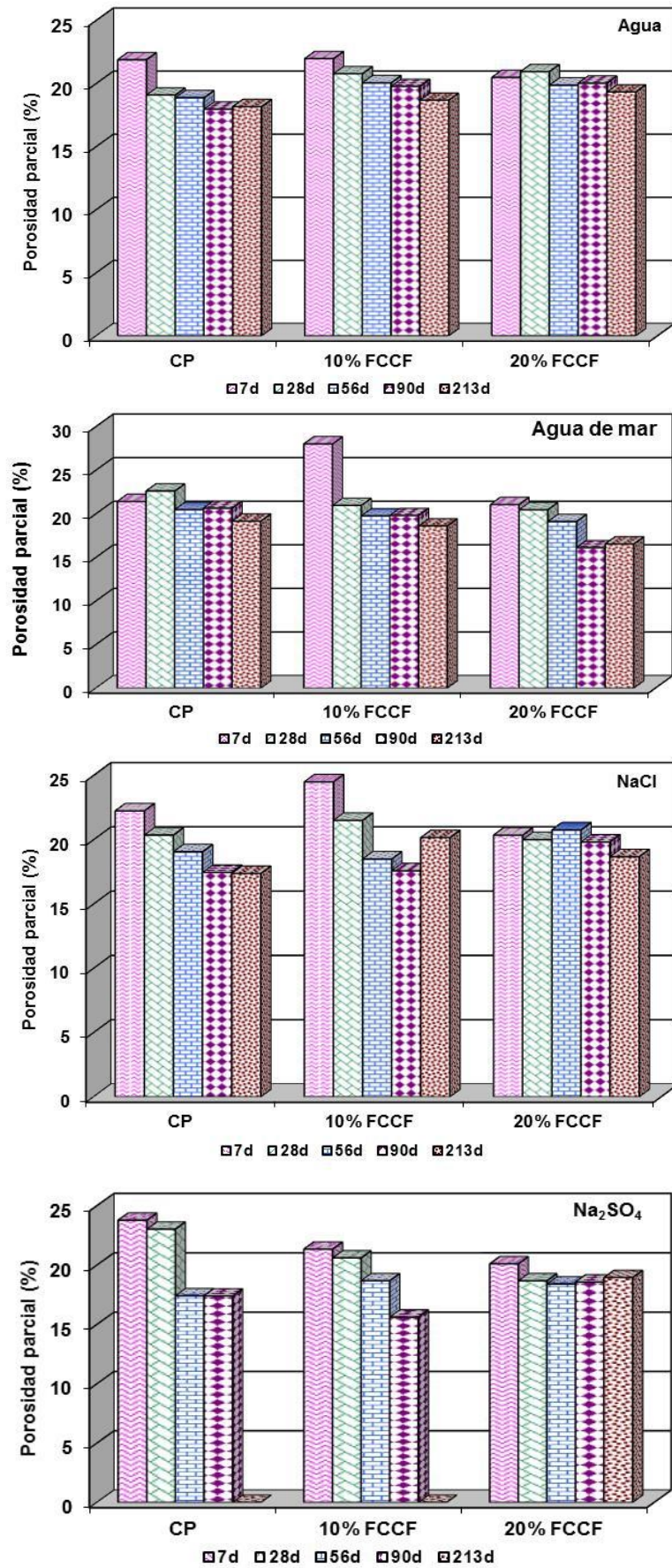


Fig. 4.3.33 Porosidades capilares (5-0,01 μ m) en las diferentes disoluciones agresivas.

Para la porosidad capilar ($5-0,01\mu\text{m}$) (Fig.4.3.33.) se observó la misma evolución que para la porosidad total.

La porosidad capilar disminuyó con el tiempo de curado, para las pastas 100% CP y 10% FCCF, en las siguientes disoluciones agresivas: agua de referencia, NaCl y Na_2SO_4 ; mientras que aquellas pastas con un 20% FCCF no experimentó ningún cambio significativo en la porosidad capilar.

Cuando las pastas estuvieron sumergidas en una disolución de agua de mar, se observó que la pasta 100% CP no muestra cambio en la porosidad capilar. Por el contrario, en las pastas con un 10 y 20% de FCCF, sus porosidades capilares disminuyeron con el tiempo de curado.

De los datos obtenidos para un tamaño de poro menor de $0,01\mu\text{m}$ (poros gel) (Fig. 4.3.34), se apreció de una manera positiva el efecto que tuvo la incorporación del FCCF en las pastas de cemento, ya que al final del periodo de ensayo, se observó que en todas las disoluciones agresivas, la porosidad de gel aumentó con el contenido de FCCF y con el tiempo de curado en comparación con las pastas 100% CP. Es decir, la incorporación del catalizador craqueo produjo un refinamiento de la red porosa, no viéndose afectado por el medio agresivo.

La penetración del agua que transporta el agente agresivo depende de la porosidad, la estructura de los poros y el grado de conectividad de los mismos (Irassar (2001)). Como se ha demostrado por medio de las técnicas DRX y FT-IR, existió una menor cantidad de etringita formada en las pastas con una adición del 20% FCCF. Era de esperar, ya que al tener estas pastas una estructura porosa más refinada, existe menor accesibilidad de los iones sulfato al interior de las mismas. Esta menor accesibilidad se traduce en una menor formación de etringita, lo que provocó que las pastas con 20% de adición no se deterioraran con el tiempo de inmersión. Por el contrario, las pastas de 100% CP y 10% FCCF se desintegraron antes de la finalización del ensayo.

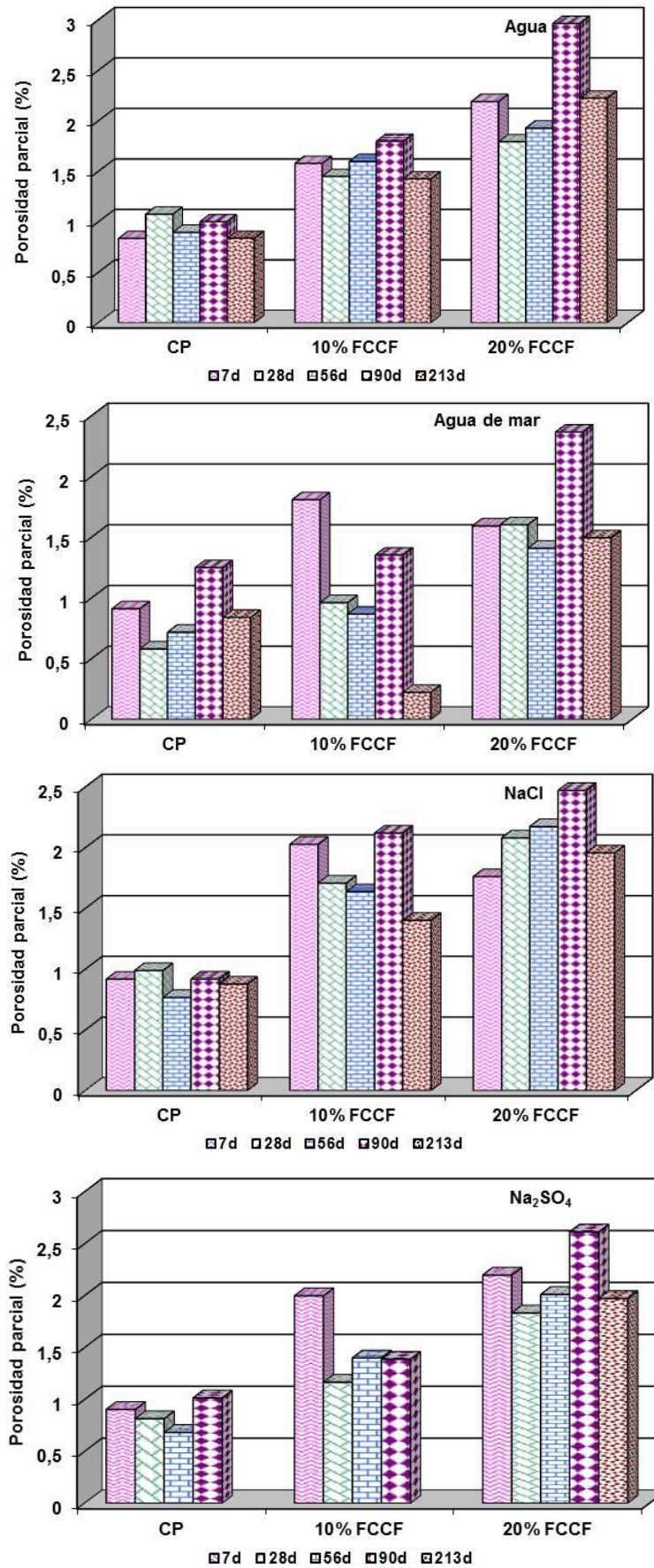


Fig. 4.3.34. Porosidades gel ($\leq 0,01\mu\text{m}$) en las diferentes disoluciones agresivas.

4.3.7. Conclusiones parciales.

- ✓ En cuanto a las pastas inmersas en las disoluciones de agua de mar y NaCl:

En el agua de mar, a pesar de haber mayor concentración de iones agresivos (Mg^{+} y el SO_4^{2-}), la conjunción de estos dos iones resulta menos agresiva de manera individual. Esto se debe fundamentalmente a la formación del cloroaluminato de calcio o Sal de Friedel, y la formación de brucita superficial.

La formación de la Sal de Friedel desde el punto de vista de ataque al cemento endurecido es positiva, ya que actúa como sellante de la matriz, impidiendo la penetración posterior de iones agresivos (SO_4^{2-} , Cl^{-} , CO_2^{-}) hacia el interior de las pastas, muy perjudicial en los hormigones armados (corrosión de armaduras).

A través de los resultados obtenidos por el análisis de DRX, FT-IR y BS de las pastas estudiadas, se ha observado una mayor intensidad, tanto de los picos de DRX como en las bandas de absorción de FT-IR, de la formación de la Sal de Friedel, en aquellas pastas donde se ha adicionado el catalizador, siendo este aumento más acusado con una incorporación del 20% de FCCF.

- ✓ En cuanto a las pastas inmersas en una disolución de Na_2SO_4 :

El ataque por sulfatos se asocia con la formación de etringita, que produce una expansión de la pasta cementicia, generando un en estado endurecido deformaciones y tensiones de tracción incompatibles para el material, derivando en un estado de deterioro progresivo.

Además de la formación de etringita, la formación de yeso produce ablandamiento de la capa exterior, dando lugar a un deterioro de las esquinas y bordes.

Tras el estudio de las pastas inmersas en la disolución de Na_2SO_4 , se observa tanto en las pastas de referencia (CP) como en las pastas de 10% de FCCF, que las intensidades de los picos de DRX y las bandas de absorción pertenecientes a la etringita son mayores en estas pastas que en aquellas donde se adicionó el 20% del catalizador. Además, fueron estas pastas donde no se observó deterioro a lo largo del tiempo de ensayo, de lo

que se concluye que a mayores porcentajes de sustitución de catalizador (20%), se obtiene mayor resistencia a los sulfatos.

BIBLIOGRAFÍA

- Al-Amoudi O.S.B.**, Rasheeduzzafar M., Maslehuddin M., Abdul-jauwad S.N. “Influence of chloride ions on sulphate deterioration in plain and blended mortars” *Management Construction Research*. 46 (1994) 113-123.
- ASTM-D1141**. Standard Practice for the preparation of substitute Ocean Water (1999).
- Bukowska M.**, Pcewska B., Wilinska I. “Influence of spent catalyst used for catalytic in a fluidized bed on sulphate corrosion of cement mortars: I. Na₂SO₄ medium”. *Cement and Concrete Research*. 34 (2004) 759-767.
- Bukowska M.**, Pcewska B., Wilinska I. “Corrosion resistance of cement mortars containing spent catalyst of fluidized bed cracking (FBCC) as an additive”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 74 (2003) 931-942.
- Ducic V.**, Miletic S. “Sulphate corrosion resistance of blended cement mortars”. In: Malhotra, V.M. ed. *Proceeding of the 2nd International Conference on Fly Ash, Slag, Silica Fume and Natural Pozzolans in Concrete*, Madrid, (1986), American Concrete Institute Special Publication: Supplementary paper n°12, 26.
- Fernández L.**, Martínez S., Torrens D. “Carbonation of ternary building cementing materials” *Cement and Concrete Composites*. 34 (2012) 1180-1186.
- Frías M.**, Goñi S. “Accelerated carbonation effect on behavior of ternary Portland cements”. *Composites: Part B*. 52 (2013) 56-61.
- García R.**, Vigil R., Rubio V., Vegas I., Frías, M. “Forced aging and ionic mobility of ternary cements exposed to aggressive saline marine environments and cryoclastic processes”. *Water Air Soil Pollut*, 226 (2015) 267-277.
- Girbés I.** “Evaluación del uso de subproductos industriales de carácter puzolánico en conglomerantes de cemento Pórtland. Influencia de su utilización sobre la durabilidad de los materiales”. Tesis Doctoral, UPV. (2004).
- Goñi S.**, Frías M., Vigil R., García R. “Sodium chloride effect on durability of ternary blended cement”. *Microstructural characterization and strength* *Composites: Part B Engineering*. 54 (2013) 163-168.
- Hooton R.D.** “Influence of Silica Fume replacement of cement on physical properties and resistance to sulfate attack, freezing and thawing, and alkali-silica reactivity”. *ACI Material Journal*. 90. (1993).143-151.

- Hughes D.C.** “Sulphate resistance of OPC, OPC/fly ash, and SRPC pastes: pore structure and permeability”. *Cement and Concrete Research*, 15, (1985) 1003-1012.
- Irassar E.F.** “Ataque químico al hormigón”, AATH-Durabilidad del hormigón estructural. (2001).
- Juenger M.C.G.** Siddique, R. “Recent advances in the role of supplementary cementitious materials in concrete” *Cement and Concrete Research*, in press, (2015).
- Koch A.,** Steinegger H.”A rapid test method for cements for their strength under sulphate attack” *Zement Kalk Gips* 7 (1960) 317-324.
- Kumar S.** “Influence of water quantity on the strength of plain cements and blended cement concretes in marine environments”. *Cement and Concrete Research*, 30, (2000) 345-350.
- Locher F. W.** *Zem-Kalk-Gips*. 19, (1996) 395.
- Mehta P.K.,** Schiessl P., Raupach M. (ed) “Performance and durability of concrete systems” in 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, India, I, (1992) 572.
- Pcewska B.,** Wilinska I., Bukowska M. “Influence of some aggressive media on corrosion resistance of mortars with spent cracking catalyst”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 60 (2000) 257-264.
- Piles V.,** Borrachero M.V., Payá J., Monzó J., Codoñer A. “Ensayos de envejecimiento acelerado sobre materiales compuestos con base de cal o con base de cal mixta de cal y yeso”. VI Congreso Nacional de Materiales Compuestos, AEMAC 2005, Valencia, (2005) 947 – 954.
- Rasheeduzzar F.A.,** Dakhil A.S., Al-Gahtani S.S., Al-Saadoun S.S., Bader M.A. “Influence of cement composition on the corrosion of reinforcement and sulfate resistance of concrete”. *ACI Mater J*. 87 (2) (1990) 114-122.
- Sánchez de Rojas M.I.,** Frías M., Rodríguez O., Rivera J. “Durability of blended cements pastes containing ceramic waste as a pozzolanic addition”. *Journal of the American Ceramic Society* 97(5) (2014) 253-260.
- Stark J.** “Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis” *Cement and Concrete Research*. 41 (7) (2011) 666 – 678.
- Vegas I.,** Gaitero J.J., Urreta J., García R., Frías M. “Aging and durability of ternary cements containing fly ash and activated paper sludge” *Constructions and Building materials*. 52 (2014) 253-260.

Yildirim K., Sümer M. "Effects of sodium chloride and magnesium sulfate concentration on the durability of cement mortar with and without fly ash" Composites: Part B. 52 (2013) 56-61.

Zornoza E., Garcés P., Monzó J., Borrachero M.V., Payá J., "Accelerated carbonation of cement pastes partially substituted with fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R)". Cement and Concrete Composites, Vol. 31, (2009) 134 - 138.

Zornoza E., Garcés P., Payá J., Climent M.A., "Improvement of the chloride ingress resistance of OPC mortars by using spent cracking catalyst". Cement and Concrete Research, Vol. 39, (2009) 126 - 139.

4.4. EVALUACIÓN MEDIOAMBIENTAL: LIXIVIADO.

4.4. EVALUACIÓN MEDIOAMBIENTAL: LIXIVIADO.

La utilización de subproductos industriales en diversas actividades conlleva, no solamente evaluarlos desde el punto de vista de sus características técnicas necesarias para la aplicación para la que se plantea, sino también desde la perspectiva de minimizar los impactos causados en la salud, medioambiente y paisaje.

Cuando los materiales sólidos entran en contacto con un líquido, algunos de sus componentes pueden disolverse en menor o mayor medida, siendo de interés el grado de disolución para cada constituyente individual. La lixiviación de los materiales puede ocurrir en el lugar en el que esté implicado, por infiltración natural de aguas, por lluvias, exposición a agua de mar, etc.

En los residuos industriales un elemento tóxico puede ser menos peligroso desde la perspectiva medioambiental si se encuentra fijado a la matriz del material, en comparación con otro que esté presente en una menor cantidad, pero que posea una gran movilidad (Pacheco, 2009).

No obstante, el confinamiento de residuos industriales que tengan elementos contaminantes en morteros u hormigones, lleva asociado una posible contaminación ambiental, siempre y cuando la matriz conglomerante no sea capaz de retener dichos elementos; ya que éstos pueden migrar al exterior y contaminar el medioambiente. Debido a este potencial efecto, es necesario realizar un estudio que contemple el comportamiento de estas adiciones con el deslavado y la contaminación de aguas potables.

Dado que el catalizador FCC es un subproducto industrial procedente del craqueo catalítico de las fracciones pesadas del petróleo, para la obtención de fracciones más ligeras (naftas), es susceptible de contener metales pesados en cantidades apreciables tales como: plomo, zinc, cromo, cobre, vanadio, etc.; que podrían ser agentes contaminantes para el medioambiente y perjudiciales para la salud. Por lo tanto, es fundamental determinar el nivel de toxicidad generado, cuando este material es introducido en matrices cementicias.

En la normativa, tanto española como internacional, aparecen cementos en cuya composición forman parte diferentes subproductos industriales, tales como: cenizas volantes, escorias de diferentes tipos, humo de sílice etc., los cuales pueden tener elementos perjudiciales para la salud y el medioambiente. En este sentido, la Unión Europea de Asociaciones Nacionales de Distribuidores de Agua (EUREAU) y el Comité Técnico de Cementos y Cales (TC-51) expresan su preocupación por la presencia de estos elementos en cementos por la posible contaminación que pudieran producir en conducciones y depósitos de agua potable.

En la “Reglamentación Técnico-Sanitaria para el abastecimiento y control de calidad de aguas potables de consumo público” (2003), se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano donde figuran las concentraciones de elementos no deseables (Tabla 4.4.1).

Tabla 4.4.1. Parámetros químicos regulados en el R.D. 140/2003.

PARÁMETROS	VALOR PARAMÉTRICO (mg/L)
<i>Antimonio</i>	<i>0.005</i>
<i>Arsénico</i>	<i>0.01</i>
<i>Cadmio</i>	<i>0.005</i>
<i>Cobre</i>	<i>2.0</i>
<i>Cromo</i>	<i>0.05</i>
<i>Mercurio</i>	<i>0.001</i>
<i>Níquel</i>	<i>0.02</i>
<i>Plomo</i>	<i>0.01</i>
<i>Selenio</i>	<i>0.01</i>
<i>*Aluminio</i>	<i>0.2</i>
<i>*Hierro</i>	<i>0.2</i>
<i>*Manganeso</i>	<i>0.05</i>
<i>*Sodio</i>	<i>0.25</i>

**Parámetros indicadores.*

Basándonos en los límites expuestos en la tabla 4.4.1, se realizó un estudio de los elementos constituyentes del catalizador con el fin de analizar los posibles elementos contaminantes presentes en el residuo, y un estudio de los elementos potencialmente lixiviables. Adicionalmente, una vez confinado el residuo en un material monolítico se cuantificaron los elementos lixiviables, para así poder evaluar la calidad medioambiental del producto final y garantizar su utilización en la industria de la construcción.

El método utilizado (O.M. 1989) se basó en la extracción de sustancias solubles contenidas en un residuo sólido o pastoso. Los lixiviados obtenidos permitieron conocer, analíticamente la concentración de las sustancias tóxicas que contiene. Dicho método consistió en mantener en un agitador los productos objeto de análisis con 16 veces su peso en agua desionizada, procurando que toda la superficie de la muestra esté en contacto con el fluido. El pH se debe ajustar a $5,0 \pm 0,2$, añadiendo ácido acético 0,5 N. La muestra se agitó durante 24 horas manteniendo una temperatura comprendida entre 20 °C y 40 °C.

4.4.1. Estudio de lixiviación del catalizador FCCF.

En primer lugar, se realizó un análisis del catalizador sólido, con el fin de analizar los posibles elementos contaminantes presentes en el residuo. Para ello, se hizo una digestión ácida (HF/HClO_4) del sólido polvo y cuyo análisis se llevó a cabo mediante espectrometría de plasma por acoplamiento inductivo (ICP-AES).

A continuación, se analizaron los elementos que lixivian del FCCF, ya que el hecho de que el catalizador contenga elementos potencialmente contaminantes, no significa que dichos elementos sean lixiviables, pues podrían estar como elementos no solubles o estables en el medio acuoso.

Los resultados obtenidos del análisis de los componentes del FCCF y de los elementos lixiviados objeto de estudio se muestran en la tabla 4.4.2.

Tabla 4.4.2. Componentes y elementos lixiviables del FCCF.

<i>Elemento</i>	<i>mg/Kg</i>	<i>mg/L</i>
<i>Aluminio</i>	180	13
<i>Calcio</i>	1	6
<i>Hierro</i>	3	< 0,05*
<i>Potasio</i>	590	3,4
<i>Sodio</i>	4	55
<i>Magnesio</i>	150	0,92
<i>Silicio</i>	175	27
<i>Zinc</i>	210	0,23
<i>Mercurio</i>	< 1*	< 0,001*
<i>Selenio</i>	< 1*	< 0,001*
<i>Fósforo</i>	120	0,14
<i>Vanadio</i>	< 5*	< 0,05*
<i>Bario</i>	430	< 0,05*
<i>Cadmio</i>	< 20*	< 0,02*
<i>Cobalto</i>	< 20*	< 0,02*
<i>Cromo</i>	180	< 0,02*
<i>Cobre</i>	80	< 0,02*
<i>Manganeso</i>	20	0,06
<i>Níquel</i>	340	0,26
<i>Plomo</i>	160	< 0,1*
<i>Plata</i>	< 2*	< 0,02*
<i>Berilio</i>	< 2*	< 0,02*
<i>Antimonio</i>	45,3	0,07
<i>Teluro</i>	14	< 1*
<i>Renio</i>	< 100*	< 1*

**Valores por debajo del límite de detección del método.*

Del análisis realizado se dedujo que el catalizador de craqueo catalítico contenía entre sus elementos constituyentes algunos potencialmente perjudiciales como cromo, manganeso, níquel, plomo, antimonio y teluro.

Los resultados de lixiviación pusieron de relieve que bajo las condiciones fijadas anteriormente descritas, el FCCF lixivia elementos tales como: aluminio, calcio, silicio,

zinc, magnesio y álcalis y elementos potencialmente perjudiciales como: manganeso, níquel y antimonio.

Las concentraciones de aluminio y sodio que se encontraron están muy por encima del valor paramétrico indicador contemplado en la tabla 4.4.1. La de manganeso está ligeramente por encima, mientras que la concentración de níquel y antimonio fue diez veces superior al valor límite para aguas potables.

4.4.2. Estudio de lixiviación en morteros preparados con FCCF.

Diversos autores Furimsky y col. (1996), Sun y col. (1998), Nan y col. (2000), Rattanasak y col. (2001), Torres y col. (2012) han aplicado técnicas como el TLCP (método 1311, Procedimiento de Lixiviación Característica de Toxicidad, de la EPA) para analizar la lixiviación de metales como plomo, cromo, cadmio, níquel, arsénico, bario, cadmio, vanadio, cobalto y zinc a partir del uso de FCC como sustitución parcial del cemento Pórtland. Todos concluyeron que: la lixiviación de los metales pesados del cemento mezcla no excedió de los valores máximos permisibles. Estos resultados coincidieron con los obtenidos por Martínez y col. (2013) con la aplicación de los métodos SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure) y NEN 7341 (ensayo de lixiviación holandés).

Si se tiene en cuenta que en estos trabajos, todas las sustituciones realizadas al cemento por FCC fueron inferiores al 20%, y que no existe en la literatura ningún estudio con morteros con edad de curado de 365 días, hace necesario, realizar un estudio de lixiviación sobre morteros con una adición del 35% de FCC, que es el máximo admisible sin que los morteros pierdan trabajabilidad comparando los resultados a partir de la edad de 28 días y hasta un año de curado.

Como objetivo principal de este capítulo se ha llevado a cabo el estudio sobre morteros de cementos preparados con FCCF que, como se ha visto es un subproducto industrial con la presencia de elementos contaminantes, con el fin de demostrar que una vez confinados en una matriz cementicia, se convierten en residuos inocuos en el sector de la construcción.

La metodología utilizada fue la anteriormente mencionada; sin embargo en este caso, previamente a la realización del ensayo fue necesario triturar y moler las muestras para posteriormente realizar el ensayo de lixiviación descrito.

Los resultados obtenidos de elementos lixiviados en las condiciones mencionadas se recogen en la Tabla 4.4.3.

Tabla 4.4.3. Elementos lixiviados en morteros 100% CP y 35% FCCF.

<i>Elemento</i>	<i>100% CP</i>		<i>35% FCCF</i>	
	<i>28d</i>	<i>365d</i>	<i>28d</i>	<i>365d</i>
	<i>mg/L</i>		<i>mg/L</i>	
Aluminio	1,3	< 0,5*	< 0,5*	< 0,5*
Calcio	680,0	710,0	410,0	360,0
Hierro	< 0,05*	< 0,05*	< 0,05*	< 0,05*
Potasio	87,50	36,00	50,00	60,00
Sodio	10,20	10,90	6,00	2,50
Magnesio	< 0,50*	< 0,50*	< 0,50*	< 0,50*
Silicio	0,35	2,30	0,87	0,81
Zinc	< 0,02*	< 0,02*	< 0,02*	< 0,02*
Mercurio	< 1 *	< 1 *	< 1 *	< 1 *
Selenio	< 1 *	< 1 *	< 1 *	< 1 *
Fósforo	< 0,1*	< 0,1*	< 0,1*	< 0,1*
Vanadio	0,28	0,33	< 0,05*	< 0,05*
Bario	1,60	1,60	0,25	0,28
Cadmio	< 0,02*	< 0,02*	< 0,02*	< 0,02*
Cobalto	< 0,02*	< 0,02*	< 0,02*	< 0,02*
Cromo	0,04	0,11	< 0,02*	< 0,02*
Cobre	< 0,02*	< 0,02*	< 0,02*	< 0,02*
Manganeso	< 0,02*	< 0,02*	< 0,02*	< 0,02*
Níquel	< 0,02*	< 0,02*	< 0,02*	< 0,02*
Plomo	< 0,10*	< 0,10*	< 0,10*	< 0,10*
Plata	< 0,02*	< 0,02*	< 0,02*	< 0,02*
Berilio	< 0,02*	< 0,02*	< 0,02*	< 0,02*
Antimonio	< 1 *	< 1 *	< 1 *	< 1 *
Teluro	< 1 *	< 1 *	< 1 *	< 1 *
Renio	< 1 *	< 1 *	< 1 *	< 1 *
Arsénico	< 1 *	< 1 *	< 1 *	< 1 *
Titanio	0,04	< 0,02*	< 0,02*	< 0,02*

**Valores por debajo del límite de detección del método.*

En primer lugar, cabe destacar que las concentraciones en las que se encontraron los elementos lixiviados en los morteros fabricados con un 35% de FCCF fueron del mismo orden que los correspondientes al mortero 100% CP, e incluso inferiores. En el caso del calcio y los álcalis, elementos que intervienen en la reacción puzolánica, las cantidades lixiviadas disminuyeron en los morteros elaborados con FCCF gracias a sus propiedades puzolánicas.

Por otro lado, elementos como: aluminio, magnesio, zinc, fósforo, níquel y antimonio, que se lixivian en el catalizador, desaparecieron cuando forman parte del cemento. Esto fue debido a que se inmovilizaron en la matriz cementicia y no lixiviaron bajo estas condiciones de ensayo.

Por otro lado, la edad de curado no influyó a la hora del confinamiento de estos elementos lixiviables, pues son del mismo orden a las dos edades de curado ensayadas, 28 y 365 días.

Finalmente, si se comparan los valores obtenidos con los valores paramétricos para el agua de consumo humano (Tabla 4.4.1), únicamente está contemplado el sodio. Pero este parámetro no es un parámetro limitante, es un parámetro indicador.

4.4.1.3. Conclusión parcial

- ✓ Los elementos contaminantes que lixivian en el FCCF quedaron confinados al formar parte de la matriz de cemento. Los elementos que se lixivian no dependieron de la edad del curado. Por lo tanto, para esta adición y bajo las condiciones de lixiviación ensayadas, este porcentaje de adición es viable desde el punto de vista mediambiental.

BIBLIOGRAFÍA

BOE nº45 21/02/03. R.D 140/2003 de 7 de Febrero de 2003. "Reglamento Técnico Sanitaria para el establecimiento y control de calidad de las potables de consumo público".

Diario Oficial de las Comunidades Europeas. 15/vol. 02. Directiva del consejo de 15 de Julio de 1980 relativa a la calidad de Aguas destinadas al Consumo Humano.

Furimsky E., "Review of spent refinery catalyst: environment, safety and utilization" J. Catl. Tod. 30, (1996) 223-286.

Halim C., Amal R., Beydoun D., Scott J., Low G. "Implications of the structure of cementitious wastes containing Pb(II), Cd(II), As(V), and Cr(VI) on the leaching of metals" Cement and Concrete Research, 34, 7 (2004) 1093-1102.

Martínez C., Torres J., Mejía R., Mellado A.M., Payá J., Monzó J.M. "Uso de test de lixiviación para determinar la migración de contaminantes en morteros de sustitución con residuo de catalizador de craqueo catalítico (FCC)".

Nan S., Hung-Yuan F., Zong-Huei C., Fu-Shung L. "Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution" Cement and Concrete Research. 30, 11, (2000) 1773–1783.

Neves R., Vicente C., Castela A., Montemor M.F. "Durability performance of concrete incorporating spent fluid cracking catalyst" Cement and Concrete Composites. 55 (2015) 308–314

Orden Ministerial de 13 de Octubre 1989. "Residuos tóxicos y peligrosos. Métodos de caracterización". BOE 10 Nov. 1989.

Pacheco A., Normativa ambiental aplicable a productos de la construcción. (PhD Thesis). Barcelona, ES: Universidad Politécnica de Cataluña (UPC) (2009).

Rattanasak U., Jaturapitakkul, CH., Sudaprasert, T. "Compressive strength and heavy metal leaching behaviour of mortars containing spent catalyst" Journal of Waste Management and Research. 19 (2001) 456-464.

Sun D., Li X.Z., Brungs M., Trimm D. "Encapsulation of heavy metals on spent fluid catalytic cracking catalyst" Water Science and Technology. 38, 4–5 (1998) 211–217.

Torres J., Trochez J., Mejía R. "Reutilización de un residuo de la industria petroquímica como adición al cemento portland". Ingeniería y Ciencia, 8 (2012) 141-156.

4.5. VIABILIDAD DE LAS NUEVAS MATRICES DE CEMENTO CON FCCF.

4.5. Viabilidad de las nuevas matrices de cemento con FCCF.

Una vez estudiado los aspectos científicos de los nuevos cementos con incorporación del catalizador gastado de craqueo catalítico, se planteó el estudio del comportamiento de estos nuevos cementos elaborados con distintos porcentajes de catalizador, de acuerdo con las especificaciones recogidas en la norma UNE EN 197-1. En los siguientes apartados se exponen los resultados del estudio realizado de las especificaciones recogidas en la citada norma para los cementos comunes, con el fin de determinar su cumplimiento químico y físico-mecánico con la normativa Europea vigente.

4.5.1. Exigencias Mecánicas y Físicas.

Las resistencias a flexotracción y a compresión de los morteros fabricados se determinaron de acuerdo con la norma UNE EN 196-1. El tiempo de fraguado de las pastas y la estabilidad de volumen se determinó según la norma UNE EN 196-3.

En la Tabla 4.5.1 se exponen las exigencias físicas (tiempo de fraguado y expansión) y mecánicas (resistencias a compresión) en función de la clase resistente para morteros según la normativa.

Tabla. 4.5.1.- Exigencias Mecánicas y Físicas según Norma UNE 197-1.

Exigencias mecánicas y físicas dadas como valores característicos

Clase de resistencia	Resistencia a compresión MPa				Tiempo de principio de fraguado	Expansión
	Resistencia inicial		Resistencia normal			
	2 días	7 días	28 días			
32,5 N	–	≥16,0	≥32,5	≤52,5	≥75	≤10
32,5 R	≥10,0	–				
42,5 N	≥10,0	–	≥42,5	≤62,5	≥60	
42,5 R	≥20,0	–				
52,5 N	≥20,0	–	≥52,5	–	≥45	
52,5R	≥30,0	–				

- **Resistencias mecánicas**

La preparación de los morteros se realizó de acuerdo con la norma UNE EN 196-1 utilizando las siguientes dosificaciones:

Cemento base/Catalizador: 100/0 (CP), 90/10 (10% FCCF), 80/20 (20% FCCF), y 65/35 (35% FCCF), es decir una sustitución parcial del 10%, 20% y 35% en peso de cemento respectivamente.

La relación agua/cemento utilizada fue 0,5, una relación arena/matriz cementante 3:1 y el curado según norma para ensayar las resistencias mecánicas a 2, 7, 28, 90 y 365 días.

En la Figura 4.5.1 se muestra el aspecto de las probetas (4x4x16 cm) fabricadas para el presente estudio.

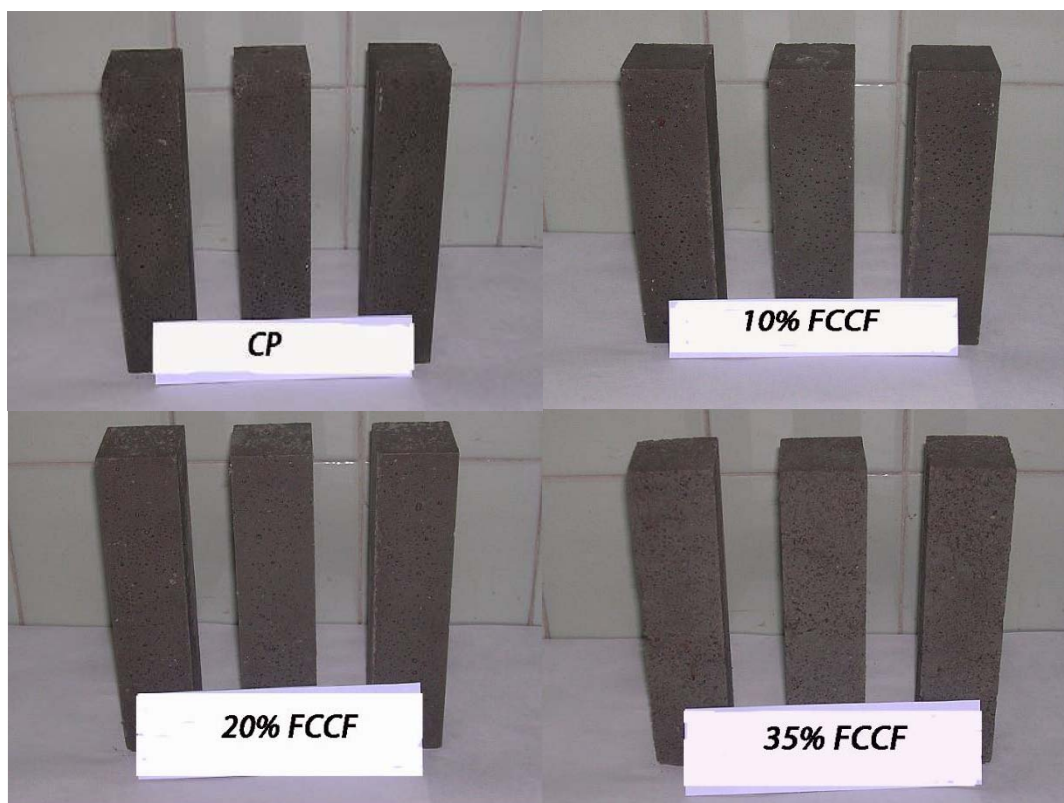


Fig. 4.5.1. Aspectos de las probetas fabricadas.

En función de la clase de resistencias del cemento, la normativa exige resistencias iniciales (a 2 días y 7 días) y resistencias normales (a 28 días). Además, se realizaron las resistencias a las edades de 90 y 365 días para ver el comportamiento de los morteros mezcla a periodos de curado más largos.

La influencia de los catalizadores en las propiedades mecánicas de las nuevas matrices se recoge, tanto en cuanto a su evolución (Fig. 4.5.2), como los resultados numéricos (Tablas 4.5.2 y 4.5.3) con el tiempo de hidratación hasta los 365 días. Estos resultados fueron calculados como la media de tres valores para la resistencia a flexotracción y de cinco valores para la resistencia a compresión, ya que se reservó una muestra para ensayos de caracterización posteriores.

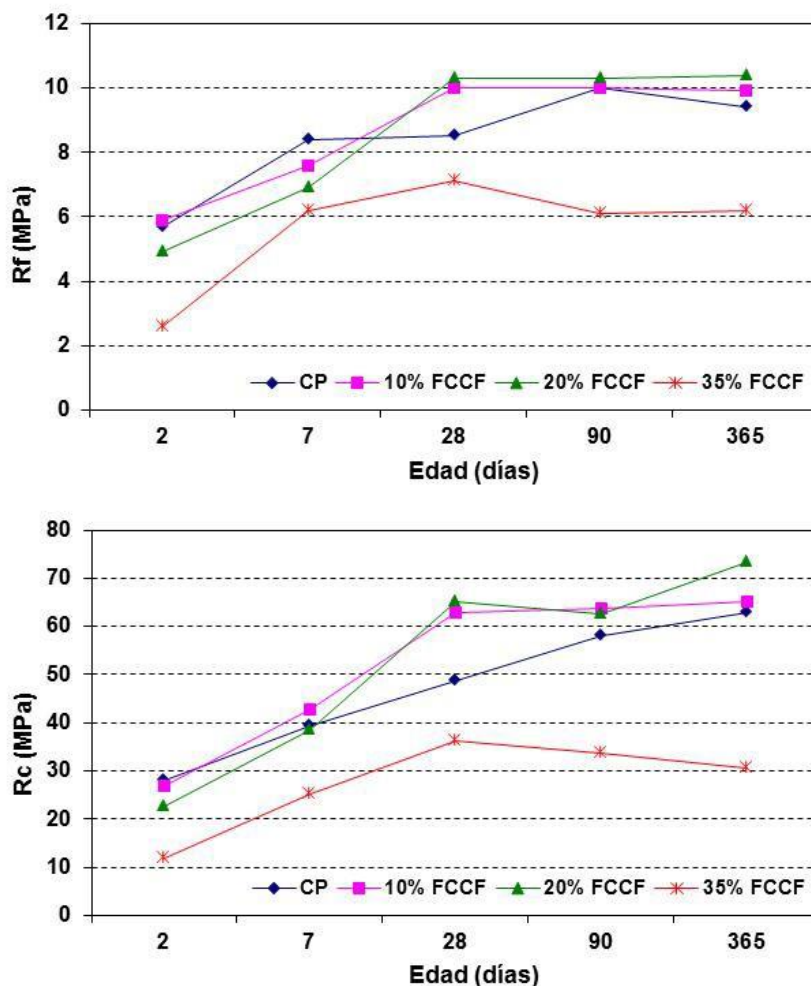


Fig. 4.5.2. Resistencias a flexión y compresión del mortero de referencia (CP), y con distintas adiciones de FCCF (10%, 20% y 35%).

Tabla 4.5.2. Resistencias a flexotracción.

Resistencias a flexotracción		
Edad (días)	Muestra	MPa
2	CP	5,7
	10% FCCF	5,9
	20% FCCF	4,9
	35% FCCF	2,6
7	CP	8,4
	10% FCCF	7,6
	20% FCCF	6,9
	35% FCCF	6,2
28	CP	8,5
	10% FCCF	10,0
	20% FCCF	10,3
	35% FCCF	7,1
90	CP	10,0
	10% FCCF	10,0
	20% FCCF	10,3
	35% FCCF	6,1
365	CP	9,4
	10% FCCF	9,9
	20% FCCF	10,4
	35% FCCF	6,2

Tabla 4.5.3. Resistencias a compresión.

Resistencias a Compresión		
Edad (días)	Muestra	MPa
2	CP	28,1
	10% FCCF	26,8
	20% FCCF	22,5
	35% FCCF	11,8
7	CP	39,5
	10% FCCF	42,9
	20% FCCF	38,6
	35% FCCF	25,3
28	CP	48,7
	10% FCCF	62,9
	20% FCCF	65,3
	35% FCCF	36,2
90	CP	58,1
	10% FCCF	63,8
	20% FCCF	62,5
	35% FCCF	33,7
365	CP	62,9
	10% FCCF	65,2
	20% FCCF	73,5
	35% FCCF	30,6

En general, se observó un aumento de las resistencias principalmente a compresión para los morteros con incorporación del catalizador a lo largo del tiempo de hidratación; a excepción de los morteros con una incorporación de un 35% FCCF, cuyas resistencias

son inferiores al resto de los otros cementos. En este caso concreto, las resistencias disminuyeron a partir de los 28 días.

Para los morteros con una adición del 10% y un 20% FCCF, se pudo observar que, los valores de resistencia a flexotracción y a compresión son inferiores al mortero de referencia durante los 7 primeros días de hidratación. A partir de 28 días, se observó un punto de inflexión en los morteros mezcla, los cuales mejoraron sus resistencias con respecto al mortero de referencia.

Teniendo en cuenta los valores obtenidos de resistencia a compresión, las mayores valores obtenidos correspondieron al mortero 20% FCCF, seguido del mortero 10% FCCF, y finalmente, el mortero CP.

En cuanto a los valores de resistencias de los morteros con una incorporación de un 35% FCCF, se observó que fueron muy inferiores a los alcanzados por el resto de los morteros, disminuyendo ambas resistencias a partir de 28 días de curado.

Para determinar el efecto de la adición sobre la resistencia a compresión de los morteros mezcla, se representa en la Figura 4.5.3 la variación de resistencia a compresión de los morteros con adición de FCCF con respecto al mortero de referencia (línea 0).

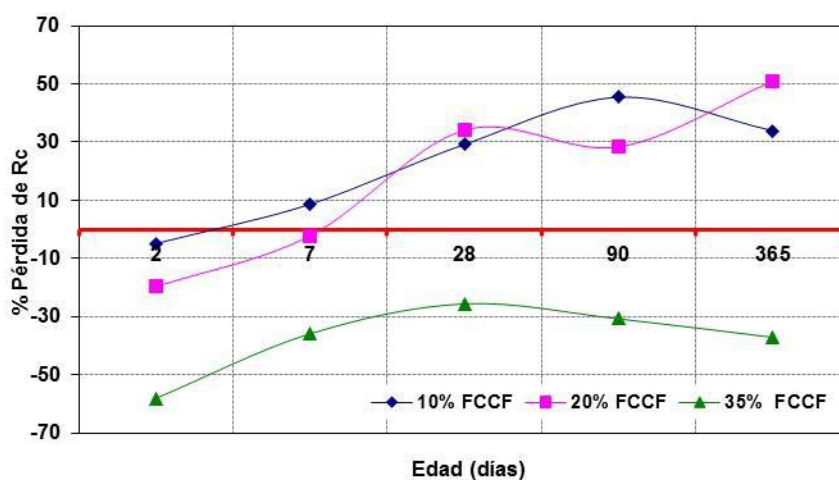


Fig.4.5.3. Pérdida de resistencia a compresión de los morteros con FCCF con respecto al mortero de referencia, (línea 0).

De acuerdo con la bibliografía existente (Sánchez de Rojas, M.I. y col. 2007, Frías, M. y col 2008, Frías y col. 2012) el hecho de sustituir parte del cemento por una adición provoca modificaciones de las resistencias mecánicas con el tiempo de reacción. A veces se incrementan (adiciones activas, SF), otras veces disminuyen (adiciones poco activas, CV) e incluso pueden permanecer similares al cemento patrón, ya que la resistencia, sobretodo la resistencia a compresión, depende de diferentes factores, tales como la relación agua/cemento, tipo de cemento o el efecto filler de adiciones inertes.

En el caso de las adiciones FCCF se pudo observar que para una sustitución de un 35% de cemento por el catalizador, el porcentaje de pérdida de resistencia fue superior al grado de sustitución, lo que indica en este caso que un alto grado de sustitución provoca una importante caída de resistencias mecánicas, predominando este efecto sobre el resto de los aspectos científicos.

En el caso de adiciones del 10% y 20% FCCF, a 2 días de hidratación, la pérdida de resistencia con respecto al mortero de referencia fue sólo del 5% y 8% respectivamente, prevaleciendo ligeramente el grado de sustitución sobre el efecto puzolánico. A partir de los 7 días de hidratación, se observó una ganancia de dicha resistencia mecánica, y es a partir de esta edad, donde se podría decir que la reacción puzolánica prevalece sobre el grado de sustitución.

Por lo tanto, de acuerdo con las exigencias recogidas en la norma mencionada anteriormente para las resistencias iniciales y normales a 2 y 28 días, se puede concluir que con los cementos elaborados con una incorporación de 10% y 20% de FCCF se podrían elaborar cementos de clase resistente 52,5N, y para sustituciones superiores del 35% de FCCF se pueden obtener cementos de clase resistentes 32,5R.

- **Tiempo de Fraguado**

Los fenómenos reológicos de los cementos juegan un papel decisivo en el comportamiento posterior de las matrices cementantes en su estado endurecido. Por este motivo, la normativa recoge el tiempo de fraguado como unas de las propiedades físicas más importante, (Tabla 4.5.1).

El fraguado es el período de tiempo en el cual los componentes del catalizador y del cemento se disuelven en la fase líquida de la pasta, precipitando posteriormente como fases hidratadas y constituyen la fase sólida definitiva. Durante este proceso, la pasta pierde su plasticidad y adquiere rigidez hasta quedar definitivamente endurecida, tiempo de trabajabilidad de la pasta de cemento.

Para estudiar la influencia de los catalizadores FCCF en el fraguado se ha abordado desde dos aspectos diferentes:

- ***Influencia de la adición del catalizador con agua de consistencia normal constante.***

Para este estudio se prepararon diferentes pastas de cemento con FCCF con un agua de consistencia normal fija de 152 gr. Se parte del agua que precisa la pasta de cemento de referencia, es decir, el agua requerida para que la penetración de la aguja de vicat sea de 35 ± 1 mm según norma (UNE EN 196-3).

En las Tablas 4.5.4 y 4.5.5 se presentan los resultados obtenidos para el cemento patrón y para las diferentes adiciones de FCCF (10, 20 y 35% sobre peso de cemento).

Tabla 4.5.4. Tiempo de fraguado: FCCF (agua de consistencia normal constante).

Muestra	Agua de consistencia normal (g)	FCCF (%)	Principio de fraguado (min)	Final de fraguado (min)	Tiempo de fraguado (min)
CEM I/ 42.5R	152	0	135 ± 15	255 ± 15	120 ± 15
		10	109 ± 15	249 ± 15	140 ± 15
		20	119 ± 15	259 ± 15	140 ± 15
		35	*	*	*

*No se pudo determinar, la muestra con esa cantidad de agua tiene una consistencia muy seca.

A la vista de los resultados expuestos se puede deducir que, la adición de un 10 y 20% de FCCF sobre el peso del cemento no modifica las propiedades reológicas del principio y final del tiempo de fraguado con respecto al patrón, ya que las ligeras diferencias están dentro del intervalo de error de ensayo (± 15 min).

Para una adición del 35% de FCCF, no se pudo determinar el tiempo de fraguado, ya que la pasta tiene una consistencia demasiado seca para llevar a cabo el ensayo físico.

- ***Influencia de la adición del catalizador con agua de consistencia normal variable.***

Se determinó el agua de consistencia normal para cada pasta con la incorporación de los distintos porcentajes de catalizador y como en el caso anterior, en la Tabla 4.5.5 se presentan los resultados obtenidos para el agua de consistencia variable.

Tabla 4.5.5.- Tiempo de fraguado: FCCF (agua de consistencia normal variable).

Muestra	Agua de consistencia normal (g)	FCCF (%)	Principio de fraguado (min)	Final de fraguado (min)	Tiempo de fraguado (min)
CEM I/ 42.5R	152	0	135 ± 15	255 ± 15	120 ± 15
	162	10	140 ± 15	260 ± 15	120 ± 15
	176	20	150 ± 15	270 ± 15	120 ± 15
	205	35	160 ± 15	250 ± 15	90 ± 15

El agua de consistencia normal aumentó cuando se incorporó el catalizador. La incorporación de FCCF no alteró el principio de fraguado, aunque se detectó (dentro del intervalo de error del ensayo) un ligero retraso con el porcentaje de catalizador adicionado. Este retraso fue tanto mayor cuanto mas alto fue el porcentaje, debido a una mayor finura con respecto al mortero de referencia. El tiempo de fraguado fue igual al cemento base (120 minutos) cuando se incorporaron un 10% y 20% de FCCF. Sin embargo, la incorporación del 35 % de FCCF redujo el intervalo de tiempo de fraguado hasta los 90 minutos.

Por lo tanto, la incorporación de 10 y 20% FCCF no ocasionó variación importante en el tiempo de fraguado de las pastas, respecto al cemento base. Los resultados muestran que todos los cementos con FCCF cumplen con la normativa vigente (Tabla 4.5.1).

- **Estabilidad de volumen**

La finalidad del ensayo es estimar el posible riesgo de expansión de las matrices cementantes producida por ciertos óxidos potencialmente inestables, tales como el óxido de calcio y óxido de magnesio libres (en forma de periclase), principalmente.

Este ensayo solamente se realizó con el mayor porcentaje de sustitución (35%), ya que si este porcentaje de incorporación de FCCF no conlleva problemas de expansión, tampoco lo provocarán incorporaciones inferiores de un 10% y de 20% FCCF.

Los resultados obtenidos (Tabla 4.5.6) ponen de relieve que la incorporación de un 35% del catalizador como sustituyente del cemento no ocasiona expansión (valor inferior a 0,5 mm), y cumple por lo tanto, con las exigencias recogidas en la Tabla 4.5.1 (≤ 10 mm).

Tabla 4.5.6. Medidas de estabilidad de volumen.

Muestras	Medidas iniciales (mm)	Medidas a las 24h (mm) (A)	Medidas a 3h a 100°C (mm) (C)	Diferencia (mm) (C-A)
CP	15	15	15	0 ± 0.5
	15	15	15	
	15	15	15	
35% FCCF	17	18	17	0 ± 0.5
	17	18	16	
	17	18	16	

4.5.2. Exigencias Químicas.

Las exigencias químicas para los diferentes tipos de cementos comunes (Tabla 4.5.7), comprenden los ensayos de pérdida por calcinación (PPC), residuo insoluble (RI), contenido de sulfatos, contenido de cloruros y puzolanicidad, todas ellas de acuerdo a las relativas normas europeas.

Tabla 4.5.7.- Exigencias Químicas según Norma UNE 197-1.

Exigencias químicas dadas como valores característicos

1	2	3	4	5
Propiedades	Ensayo de referencia	Tipo de cemento	Clase de resistencia	Exigencias ¹⁾
Pérdida por calcinación	EN 196-2	CEM I CEM III	Todas	≤5,0 %
Residuo insoluble	EN 196-2 ²⁾	CEM I CEM III	Todas	≤5,0 %
Sulfato (SO ₃)	EN 196-2	CEM I CEM II ³⁾ CEM IV CEM V	32,5 N 32,5 R 42,5 N	≤3,5 %
			42,5 R 52,5 N 52,5 R	≤4,0 %
		CEM III ⁴⁾	Todas	
Cloruros	EN 196-21	Todos ⁵⁾	Todas	≤0,10 % ⁶⁾
Puzolanicidad	EN 196-5	CEM IV	Todas	Cumplir con el ensayo

1) Las exigencias se dan en porcentajes en masa del cemento final.
2) Determinación del residuo insoluble en ácido clorhídrico y carbonato de sodio.
3) El cemento tipo CEM II/B-T puede contener hasta el 4,5% de SO₃ para todas las clases de resistencia.
4) El cemento tipo CEM III/C puede contener hasta el 4,5% de SO₃.
5) El cemento tipo CEM III puede contener más de 0,10% de cloruros pero en tal caso, el contenido máximo se debe consignar en los envases y albaranes de entrega.
6) Para aplicaciones de pretensado, el cemento se puede fabricar de acuerdo con valores más bajos. Si es así, se debe reemplazar el valor de 0,10% por este valor, el cual se debe consignar en los albaranes de entrega.

Los resultados experimentales obtenidos para los diferentes cementos analizados se recogen en la Tabla 4.5.8.

Tabla 4.5.8.- Análisis realizados según Exigencias Químicas.

Muestras	FCCF	Resultados (%)			
		PPC	RI	Sulfatos	Cloruros
CEM I/42.5R	0%	3,75	1,35	2,34	0,01
	10%	4,69	4,44	2,10	0,01
	20%	3,90	7,06	1,95	0,01
	35%	3,28	14,97	1,61	0,01

Los resultados de la tabla indican que todos los cementos elaborados con el catalizador cumplieron con las exigencias químicas requeridas en la norma vigente (Tabla 4.5.7), ya que todos los valores estuvieron dentro de los límites exigidos:

- El valor de PPC exigido por la norma fue menor o igual a 5%.
- El RI solamente está limitado para los cementos CEM I y CEM III, cementos OPC y con escorias de alto horno los cuales no corresponden a los elaborados con la incorporación del catalizador.
- Con respecto a los sulfatos, el valor especificado fue inferior o igual a 3,5% y 4%, según los tipos de cemento.
- Y con respecto al contenido en cloruros, el valor especificado fue inferior o igual a 0,10% en todos los tipos de cemento.

La **puzolanicidad** de los cementos puzolánicos se determina por comparación de la cantidad de hidróxido de calcio que, pasado un período de tiempo fijo, contiene la disolución acuosa en contacto con el cemento hidratado, con la cantidad de hidróxido de calcio necesaria para obtener una disolución acuosa saturada y de la misma alcalinidad que la anterior. El ensayo se considera positivo si la concentración de hidróxido de calcio en la disolución es inferior a la concentración de saturación. El equilibrio se alcanza después de un período de 8 días o de 15 días, si el ensayo no ha sido positivo a los primeros 8 días.

La Fig. 4.5.4 presenta la curva de saturación del hidróxido cálcico y los resultados obtenidos para los diferentes cementos analizados. Se observó claramente que la incorporación de estos catalizadores con distintos porcentajes de adición confieren un carácter puzolánico (ensayo positivo) a los 8 días de ensayo, tanto mayor cuanto mayor fue el porcentaje incorporado de catalizador; mientras que el cemento de referencia no es puzolánico (*).

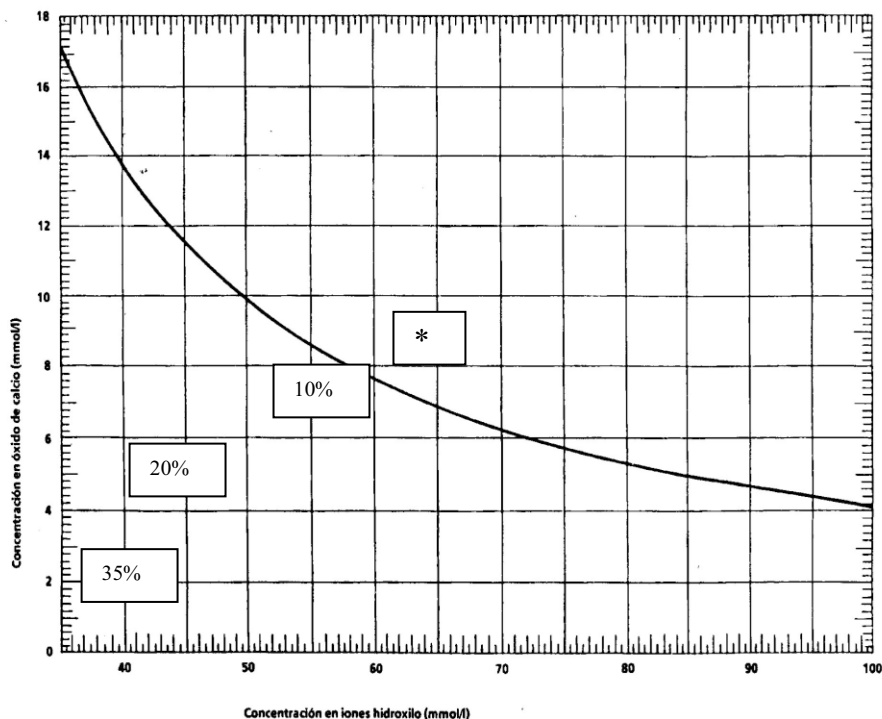


Figura 4.5.4. Puzolanidad: Cementos con catalizador FCCF a 8 días.

4.5.3. Otros parámetros analizados.

Se analizó el calor de hidratación de los nuevos cementos con incorporación del catalizador, según la UNE EN 196-9, y los componentes de los mismos según UNE 80216.

- **Calor de hidratación.**

La hidratación del cemento se compone de una serie de reacciones exotérmicas que conllevan a un calentamiento de la masa cementante.

Esta variación de temperatura, desde los momentos iniciales de fraguado hasta el endurecimiento del cemento, es causa de retracciones, que a su vez dan como resultado el agrietamiento observado en algunas obras de construcción que emplean grandes masas de hormigón (Springenschmid R. (1991)) o en estructuras en las que se utilizan mezclas ricas en cemento. Por este motivo, el estudio y medida del calor de hidratación es objeto de atención de numerosos trabajos de investigación.

El desarrollo de calor es rápido durante el fraguado y parte del endurecimiento, disminuye progresivamente al hacerse la hidratación más lenta, hasta llegar a estabilizarse. Así, en los primeros 3 días se genera el 50% del calor y el 80% hasta los 7 días (Soria, F. (1980)). En este aporte de calor debida a procesos de hidratación participan los distintos constituyentes del cemento, de forma que es el aluminato tricálcico con 207 cal/g y la cal libre con 279 cal/g los que más calor desarrollan, y el silicato bicálcico el que menos con 62 cal/g. Por lo tanto, el calentamiento en la hidratación del cemento es función de la proporción de sus distintos constituyentes, de forma que es importante conocer y cuantificar el contenido de los mismos, así como de los materiales que sean incorporados como adiciones.

En general, el empleo de puzolanas en los cementos reduce el calor desprendido durante la hidratación, sin embargo también hay que tener en cuenta las reacciones del material puzolánico con la cal, que a su vez desprenden calor y hacen que la disminución no sea proporcional al grado de sustitución de clínker en el cemento mixto (Sánchez de Rojas y col. (1993, 1995, 1996), Frías y col. (2000), Turanli y col. (2004)). Por lo tanto, la medida del calor de hidratación es un método que permite estimar el comportamiento puzolánico de los materiales a primeras edades, y establecer su repercusión para conseguir cementos de bajo o muy bajo calor de hidratación.

Los materiales puzolánicos reaccionan con el hidróxido cálcico liberado en la hidratación del cemento Pórtland (CP), variando la evolución del calor de hidratación debido a la reacción puzolánica. Este hecho se refleja claramente en materiales con alta actividad puzolánica como es el caso del humo de sílice (HS), que produce un aumento en la evolución del calor de hidratación del mortero mezcla, comparado con el 100% CP. Sin embargo, materiales con baja actividad inicial, como las cenizas volantes (CV), disminuyen el calor de hidratación (Sánchez de Rojas y col. 1995), así como materiales puzolánicos naturales (Sánchez de Rojas y col. 1993).

En un trabajo previo, Sánchez Rojas y col. (1993) estudiaron el efecto que tienen diferentes materiales puzolánicos, sobre el calor de hidratación desarrollado por cementos mezcla con dichos materiales puzolánicos, en comparación con un cemento control. Estos resultados mostraron que los materiales puzolánicos no causan una reducción del calor en proporción a la cantidad de cemento substituida.

Sánchez Rojas y col. (1996), estudiaron el efecto de la roca opalina (RO), CV y HS. En este trabajo se utilizó para la medida de la actividad puzolánica un método acelerado de detección y cuantificación de la actividad puzolánica con el tiempo y el método del calorímetro de Langavant para controlar el calor de hidratación del mortero (Alegre, 1961) recogido en la normativa española (UNE EN 196-9). Los resultados muestran que ambos métodos ofrecen resultados similares en el comportamiento de los materiales considerados, y demostraron que había una buena correlación entre ambos, aun siendo métodos diferentes basados en la observación de diferentes propiedades y efectos.

Se han investigado otras alternativas a estos materiales usando materiales arcillosos. Un ejemplo típico es el caolín, que bajo una calcinación controlada produce metacaolín (MK), cuyas propiedades como material puzolánico han sido previamente expuestas (Murat (1983), Ambroise y col. (1996), Wild y col. (1996)). Posteriormente, Frías y col. (2000), estudiaron la actividad puzolánica del MK en la evaluación del calor de hidratación de morteros con diferentes porcentajes de sustitución de cemento por MK. Los resultados mostraron que el MK tenía un comportamiento muy similar al HS, generando más calor que el mortero patrón.

En un trabajo realizado por Rodríguez y col. (2008) sobre la influencia del desarrollo del calor de hidratación en morteros mezcla con adición de lodos de papel calcinado, expusieron que había un aumento, no sólo del calor de hidratación sino del calentamiento entre 23 – 25 horas de hidratación respecto al mortero de referencia. Este comportamiento era debido a la influencia de dos efectos diferentes: el efecto puzolánico en las primeras horas de reacción, y el efecto de dilución para tiempos de hidratación posteriores.

Con respecto al catalizador gastado de craqueo catalítico, J. Payá y col. (2004) estudiaron la evaluación del calor de hidratación de un cemento blanco tipo I con una mezcla preparada a partir de una sustitución de un 15% en peso por FCC, con características especiales, entre ellas, el FCC inicial fue sometido a una molienda como tratamiento previo. El registro del calor liberado se efectuó por medio de un calorímetro de conducción, concluyendo que el FCC aceleró en mayor medida el proceso de hidratación del cemento blanco sobre todo en los primeros instantes de reacción (0,6-6min) sin generar a tiempos largos mayores calores de hidratación que el control.

El hecho de sustituir cemento por una adición mineral, da lugar a realizar una serie de consideraciones a tener en cuenta: el efecto de sustitución que supone preparar una muestra con menos cemento y, el efecto puzolánico de la adición, que puede dar lugar a que el calor generado se incremente (como en el caso del humo de sílice o metacaolín) o disminuya (cenizas volantes) respecto al control.

En este apartado se estudió la evolución del calentamiento y el calor de hidratación en morteros con una sustitución de un 10%, 20% y un 35% en peso por FCCF.

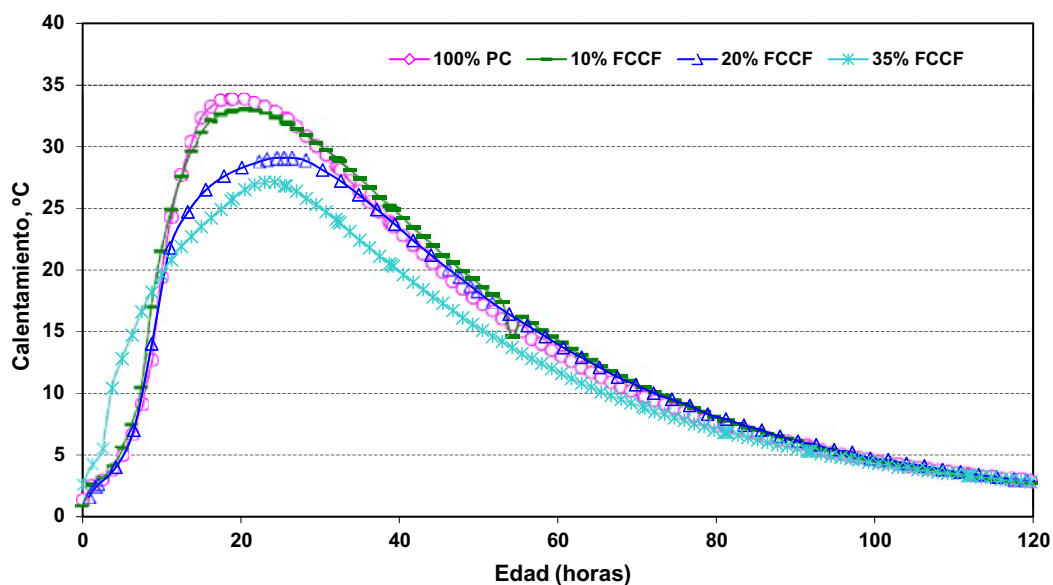
La medida del calor de hidratación se realizó en las mezclas con incorporación de FCCF, a 12 horas, 1, 3, y 5 días (Tabla 4.5.9).

Tabla 4.5.9. Calor de Hidratación (cal/g) en función del tiempo de hidratación.

CEMENTO/ FCCF	Tiempo			
	12 horas	1 día	3 días	5 días
100/0	44,9	71,8	79,1	80,4
90/10	47,4	73,7	86,8	88,0
80/20	41,3	65,7	77,3	79,2
62/35	38,9	60,3	66,6	67,8

Los resultados muestran que los morteros con un 10% FCCF presentaron un calor de hidratación mayor que el mortero de referencia; sin embargo una incorporación del 20% y 35% de FCCF disminuyó el calor de hidratación a todas las edades estudiadas.

La Figura 4.5.5-A muestra la evolución del calentamiento a lo largo del tiempo de hidratación. El calentamiento máximo ocurrió entre las 19 y las 23 horas de hidratación y dependió del porcentaje de FCCF añadido.

**Fig. 4.5.5.-A Calentamiento con el tiempo de los distintos morteros mezcla.**

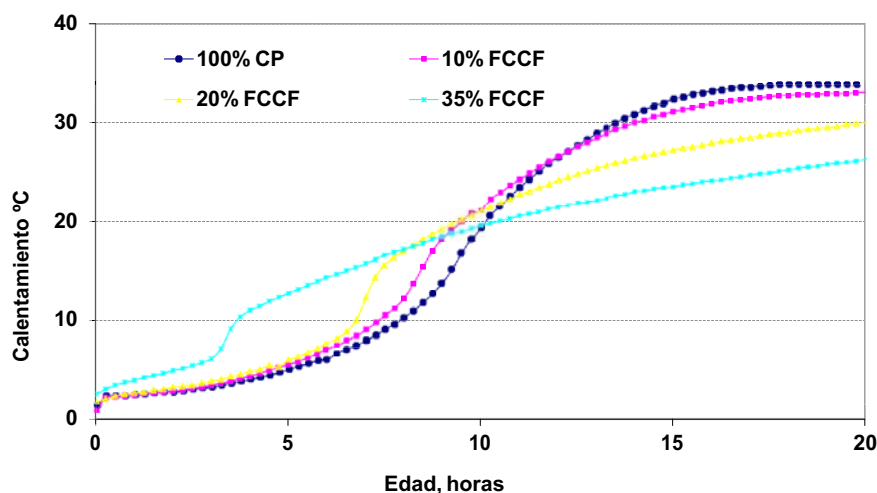


Fig. 4.5.5.-B. Calentamiento con el tiempo de los distintos morteros mezcla.

A primeras edades (hasta las 10 horas) (Fig.4.5.5–B), los morteros con adición de FCCF presentaron un mayor calentamiento que el mortero de referencia, tanto mayor cuanto mayor era el porcentaje de FCCF. Este hecho, puso de manifiesto que el efecto puzolánico predominó sobre el efecto de dilución. Este aumento del calentamiento se pudo deber a la adsorción de los iones Ca^{2+} sobre la superficie de la puzolana que podría acelerar la hidratación de la alita (C_3S), principal fase anhidra de los cementos.

Tras 10 horas de hidratación, se observó un punto de inflexión, a partir del cual no se detectó un aumento de temperatura y la disminución del “calentamiento” fue proporcional a la cantidad de cemento sustituido. Siendo estas disminuciones del calentamiento de un 2,4%, 13,9% y 23,4% para los morteros con sustituciones de un 10, 20 y 35% del catalizador respectivamente con respecto al mortero de referencia.

En todos los morteros con diferentes porcentajes de sustitución, ambos efectos fueron determinantes ya que el efecto de sustitución obtenido no se correspondía a la cantidad catalizador incorporado, demostrando que el efecto de sustitución predominó sobre la adición.

El calor de hidratación (J/g) de los morteros 100% CP, 10% FCCF, 20% FCC y 35% FCC está representado en la Figura 4.5.6.

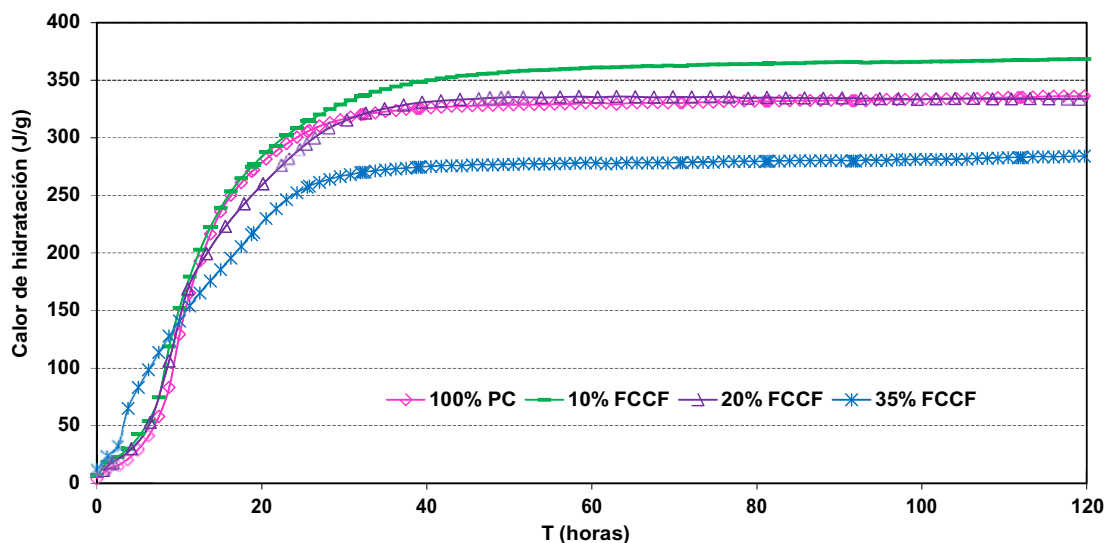


Fig.4.5.6. Calor de hidratación con respecto al tiempo.

En el caso del mortero con una sustitución de un 10% de FCCF, se observó que la actividad puzolánica fue el principal factor, mostrando mayor calor de hidratación con respecto al mortero 100% PC, durante los cinco días de ensayo.

Este hecho también era observado en los morteros con una sustitución del 20 y 35% FCCF en las primeras 10 horas de ensayo. Sin embargo, a partir de esta edad, en los cementos mezcla disminuyó el calor de hidratación producido con respecto al mortero de referencia ya que predomina el grado de sustitución sobre la actividad puzolánica.

Este fenómeno puede verse más claramente en la Fig.4.5.7 donde se representa el incremento, positivo o negativo, del calor de hidratación de los morteros con FCCF con respecto al patrón. En el caso de sustituciones del 10% de FCCF, se observa un mayor desprendimiento de calor que el mortero de referencia 100% PC en todo el intervalo de medida.

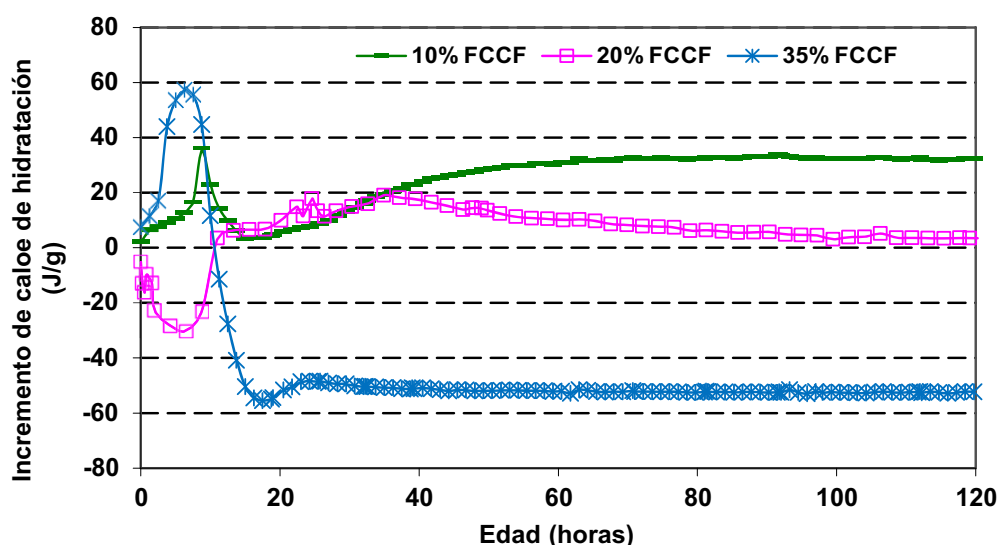


Fig.4.5.7. Incremento del calor de hidratación entre la muestra control y las distintas adiciones, frente al tiempo.

En el caso de una sustitución del 20% de catalizador, en los primeros momentos de hidratación, se observó que el incremento del calor de hidratación es negativo, lo que indicó que hasta las 10 horas de hidratación el grado de sustitución predominó sobre el efecto puzolánico. A partir de esta edad, el incremento evoluciona hacia valores positivos, predominando el efecto puzolánico sobre el grado de sustitución.

En el mortero con sustituciones de 35% de FCCF, hasta las 10 horas aproximadamente, presentó valores positivos, lo que indicó que el proceso de hidratación hasta ese momento se favorece. Sin embargo, a partir de ese momento la curva presentó valores negativos, lo que significa que el calor de hidratación fue menor que el del mortero de referencia 100% CP. Esto es debido a que el porcentaje de sustitución de cemento contrarresta el calor procedente de la reacción puzolánica, predominando el efecto de sustitución sobre el efecto puzolánico.

Esta disminución del calor de hidratación puede ser debida a altos porcentajes de sustitución por lo cual la actividad puzolánica puede estar inhibida, debido a la reducida disponibilidad de CH.

- **Componentes del cemento**

Esta metodología es fundamental para conocer y cuantificar los componentes de un cemento mezcla, y de una manera indirecta, los porcentajes de adición incorporados en los nuevos cementos elaborados. Este ensayo se realizó de acuerdo con la norma UNE 80216.

Cuando se realizó este ensayo en las mezclas de cemento con incorporación del catalizador se obtienen los resultados recogidos en la Tabla 4.5.10. En este ensayo, los catalizadores se comportarían como materiales puzolánicos, y como éstos, en los ataques selectivos se quedarían sin disolver con el ácido clorhídrico.

Puede verificarse con este ensayo que los porcentajes de Puzolana + CV + Filler silíceo, del 11%, 20% y 36% fueron muy similares a los porcentajes de catalizador FCCF utilizados en la fabricación de los cementos mezcla (10%, 20% y 35%). Por lo tanto, los cementos fabricados con los catalizadores cumplirían con el objetivo de este ensayo, siendo capaces de comportarse como cementos especificados en la norma vigente (UNE EN 197-1).

Tabla 4.5.10 Componentes del cemento.

MUESTRA	TIPO DE CEMENTO (*)	DETERMINACIÓN DE LOS COMPONENTES DEL CEMENTO				
		(%) Clinker	(%) Puzolana+CV+ Filler silicico	(%) Regulador de fraguado	(%) Contenido de filler calizo	(%) Contenido de escoria (**)
CP	CEM I	86,93	0,89	4,23	6,91	1,04
10% FCCF	CEM II/A	76,35	11,00	3,76	7,43	1,46
20% FCCF	CEM II/A	68,27	20,11	3,47	6,42	1,73
35% FCCF	CEM II/B ó CEM IV/B	55,25	35,93	2,96	4,83	1,05

(*) El tipo de cemento viene dado por el contenido de componentes principales y minoritarios (núcleo de cemento), sin considerar el regulador de fraguado. Por lo tanto, es necesario incrementar el contenido de clinker, calculando el porcentaje sin tener en cuenta el regulador de fraguado.

(**) En el valor del contenido en escoria se acumulan los errores del ensayo, ya que se calcula por diferencia (100 menos la suma de las determinaciones realizadas), por lo tanto debe ser despreciado. Sin embargo, en los cementos Tipo CEM III, con escoria de horno alto, el valor obtenido si es representativo.

4.5.4. Conclusiones parciales.

- ✓ Todos los cementos elaborados con los catalizadores cumplieron con las exigencias químicas requeridas en la norma vigente, ya que todos los valores estuvieron dentro de los límites máximos exigidos.
- ✓ Todos los cementos elaborados con la incorporación del catalizador, cumplirían con los valores mecánicos establecidos, y estarían dentro de las categorías resistentes especificadas.

- ✓ La incorporación del FCCF no ocasionó variación importante en el fraguado de las pastas respecto al cemento base. Los resultados cumplieron con las especificaciones recogidas en la norma.
- ✓ La máxima sustitución del cemento (35%) no ocasionó expansión y cumple con las exigencias recogidas en la norma vigente.
- ✓ El catalizador presenta muy buena actividad puzolánica, pero el calor desarrollado en esta reacción no es capaz de incrementar el calor desprendido por la hidratación del cemento base, cuando éste era sustituido en un 20% y 35%, ya que en estas mezclas prevalece el grado de sustitución sobre la actividad puzolánica. Sin embargo, la incorporación de un 10% de catalizador al cemento, aumenta el calor de hidratación respecto al cemento base.
- ✓ En el ensayo de cuantificación de los componentes del cemento, los catalizadores se comportaron como materiales puzolánicos, y como éstos, en los ataques selectivos, se quedaron sin disolver con el ácido clorhídrico. Pudo comprobarse con este ensayo, de forma muy aproximada, que los porcentajes de FCCF obtenidos fueron similares a los porcentajes de catalizador incorporado (10%, 20% y 35%). Por lo tanto, los cementos fabricados con los catalizadores cumplirían con el objetivo de este ensayo, siendo capaces de comportarse como cementos especificados en la norma vigente UNE EN 197-1.
- ✓ Tras los resultados obtenidos se puede resaltar la viabilidad de reciclar el catalizador FCCF para la elaboración de cementos Pórtland comerciales.

BIBLIOGRAFIA

- Alegre R.** La calorimétrie des ciments au CERRIL. *Revue des Matériaux*. 548 (1961) 247-262
- Ambroise J.,** Murat M., Pera J. “Investigations on synthetic binders obtained by middle-temperature thermal dissociation of clay minerals” *Silicates Industriels*. 7-8, (1996) 99-
- Frías M.,** Savastano H., Villar E., Sánchez de Rojas M.I. ”Characterization and properties of blended matrices containing activated bamboo leaf wastes” *Cement and Concrete Composites*. 34 (2012) 1019-1023.
- Frías M.,** Rodríguez O., Vegas I., Vigil R. “Properties of calcined clay waste and its influence on blended cement behavior” *Journal of American Ceramic Society*. 91 (4) (2008)1226-1230.
- Frías M.,** Sánchez de Rojas M.I., Cabrera J. “The effect that the pozzolanic reaction of MK has on the heat evolution in MK-cement mortars” *Cement and Concrete Research*, 2, (2000) 209-216.
- Payá J.,** Borrachero M.V., Monzó J., Soriano L., Velázquez S. “Cementos Pórtland con puzolanas silicoaluminosas: Evaluación del calor de hidratación”. VIII Congreso Nacional de Materiales, Universidad Politécnica de Valencia, SEMAT, Valencia, (2004) 37-44.
- Murat M.** “Preliminary investigation on MK” *Cement and Concrete Research*. 13 (1983) 259-266.
- Rodríguez O.,** Frías M., Sánchez de Rojas M.I. “Influence of the calcined paper sludge on the development of hydration heat in blended cement mortars”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 92 (2008) 865-871.
- Sánchez de Rojas M.I.,** Luxán M.P., Frías M., García N. “The influence of different additions on Portland cement hydration heat” *Cement and Concrete Research*. 23 (1993) 46-54.
- Sánchez de Rojas M.I.,** Frías M. “The pozzolanic activity of different materials, its influence on the hydration heat in mortars, *Cement and Concrete Research*. 26 (1996) 203-213.
- Sánchez de Rojas M.I.,** Frías, M. “ The influence of silica fume on the heat of hydration of Portland cement” in: V.M. Mahotra (Ed.), *Fifth CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, Milwaukee, WI, 2, (1995) 829-843.

Sánchez de Rojas M.I., Frías M., Marín F., Rivera J. “Microstructure of concrete made with blends of fly ash cement and waste clay by backscattered electron”, 9th CANMET/ACI Inter. Conf. Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolan in Concrete, Warsaw, Poland, (2007) 79-90.

Sánchez de Rojas M.I., Frías M., Marín F., Rivera J. “Properties and performances of concrete tiles containing waste fired clay materials” Journal of American Ceramic Society 90 (11) (2007) 3559-3565.

Soria F. “Estudio de Materiales: IV – Conglomerantes hidráulicos” Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento” (1980) 186.

Springenschmid R. “Cracks in Concrete caused by the heat of hidration”. Zement Kalk Gips, 3 (1991)132-138.

Turanli L., Uzal B., Bektas F. “Effect of material characteristics on the properties of blended cements containing high volumes of natural pozzolans” Cement and Concrete Research. 34 (2004) 2277–2282.

UNE EN 197-1:2011. Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de cementos comunes.

UNE EN 196-1:2005. Métodos de ensayos de cemento. Parte 1: Determinación de las resistencias mecánicas.

UNE EN 196-2:2014. Métodos de ensayo de cemento. Parte 2: Análisis químico del cemento.

UNE EN 196-3:2005+A1:2009. Métodos de ensayo de cemento. Parte 3: Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen.

UNE EN 196-5:2011. Métodos de ensayo de cementos. Parte 5: Ensayo de puzolanicidad para los cementos puzolánicos.

UNE EN 196-9:2011. Métodos de ensayos de cemento. Parte 9: Determinación del calor de hidratación. Método semiadiabático.

UNE 80216:2010: “Métodos de ensayo de cementos. Determinación cuantitativa de los componentes”.

Wild S., Khatib J.M., Jones A. “Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticizer MK concrete” Cement and Concrete Research. 26 (1996) 1537-1554.

5. CONCLUSIONES Y FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

5.1. Conclusiones.

En esta Tesis doctoral se planteó como objetivo principal la viabilidad científico-técnica y medioambiental del catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC) como adición puzolániza, en la fabricación de cementos ecoeficientes e innovadores, sin ningún tratamiento previo. Para ello, se seleccionaron unos objetivos específicos que, tras el análisis de los resultados experimentales, las conclusiones obtenidas fueron las siguientes:

- ✓ Se caracterizaron dos tipos de residuos FCC (FCCF “Finos” y FCCG “Gruesos”) desde los puntos de vista químico, físico y mineralógico, y de esta caracterización se ha concluido que:
 - Ambos catalizadores presentan una naturaleza silico-aluminosa, constituidos principalmente por óxidos de silíceo y aluminio.
 - En cuanto a su mineralogía, presentan un alto contenido de material amorfo, con presencia de un hidrógeno silicato de aluminio como único compuesto cristalino.
 - El estudio morfológico revela que estos residuos están constituidos por partículas esféricas y cuyo microanálisis se identifica Si y Al como elementos mayoritarios. Presentan un tamaño medio de partícula de 75µm para el FCCG frente a 27µm para el catalizador FCCF, lo que corrobora los resultados obtenidos en DRX y BET.
- ✓ En el sistema FCC/Ca(OH)₂ se estudió el carácter puzolánico de los catalizadores y los productos de reacción formados, concluyéndose que:
 - Los dos catalizadores presentan actividad puzolánica, aunque el FCCF presenta mejores resultados de cal fijada, a edades muy tempranas (2 horas), comparable con otros materiales puzolánicos como el humo de sílice.

- La reacción química entre el FCC y la cal, da lugar a geles CSH y silicoaluminatos cálcicos hidratados, posiblemente del tipo de estralingita, C_2ASH_8 .
- ✓ En el sistema FCCF/cemento se estudiaron los productos de reacción formados en el sistema, y desde un punto de vista técnico, las resistencias mecánicas y las porosidades de las pastas fabricadas con los nuevos cementos, destacándose que:
- Cuando el catalizador es incorporado a la pasta de cemento, los productos formados son geles CSH, portlandita y aluminatos cálcicos hidratados.
 - Las mejores resistencias mecánicas se obtienen con una adición de un 20% FCCF a partir de los 28 días de curado, cuando tiene lugar la reacción puzolánica.
 - Respecto a la red porosa, la incorporación del catalizador produce un refinamiento de la red porosa con el tiempo de reacción. Los mejores resultados se obtienen con el 20% de adición.
- ✓ Como disoluciones agresivas para testar la durabilidad de las nuevas matrices cementantes se emplearon agua de mar artificial, cloruro sódico y sulfato sódico, resaltándose que:
- En todos los medios agresivos los mejores resultados se obtienen con una adición de un 20% FCCF. En agua de mar y cloruro sódico hay una mayor formación de la sal de Friedel, lo que impide el ataque posterior de iones agresivos. En soluciones de sulfato sódico se forma menos etringita y no se detectó la formación de yeso, por lo que, se obtiene mayor resistencia a los sulfatos con este porcentaje de residuo.

- ✓ Para valorar el catalizador desde el punto de vista medioambiental, se han evaluado los iones lixiviables en morteros, concluyéndose que:
 - El catalizador FCCF presenta un alto porcentaje de elementos contaminantes en la muestra de partida, sin embargo, en mezclas de cemento hasta un 35% FCCF de sustitución, éstos quedan confinados y/o retenidos en la matriz de cemento. Los elementos potencialmente lixiviables no depende de la edad del curado. Por lo tanto, para esta adición, y bajo las condiciones de lixiviación ensayadas, este porcentaje de adición es viable desde el punto de vista medioambiental.
- ✓ Se ha estudiado la viabilidad técnica de los nuevos cementos fabricados según la normativa vigente, destacando que:
 - Los cementos fabricados con adiciones de 10%, 20% y 35% de FCCF cumplen con las exigencias químicas, físicas y mecánicas requeridas en la norma vigente.

De esta manera, y a tenor de los resultados obtenidos a partir de la investigación desarrollada en la presente Tesis Doctoral, se ha mostrado y profundizado en la viabilidad científica, técnica y medioambiental de este residuo de craqueo catalítico (FCC) como puzolanas de alta actividad para la fabricación de futuros cementos ecoeficientes e innovadores.

5.2. Futuras líneas de investigación.

El trabajo desarrollado en esta Tesis Doctoral y los resultados obtenidos, dan pie a un amplio abanico de posibles trabajos como futuras líneas de investigación. A continuación se destacan las siguientes:

- ✓ Viabilidad de incorporación de altos porcentajes de catalizador ($> 20\%$) con el uso de aditivos fluidificantes o plastificantes.
- ✓ Efectuar estudios de durabilidad de morteros mezcla a exposiciones (CO_2 , ambientes costeros, ambientes meseta, hielo/deshielo...).
- ✓ Aplicación en la fabricación de cementos blancos con incorporación del residuo FCCF como puzolana blanca.
- ✓ Realizar investigaciones sobre la viabilidad económica en aplicaciones industriales.

